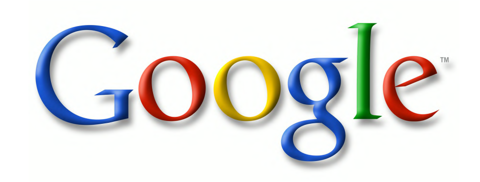
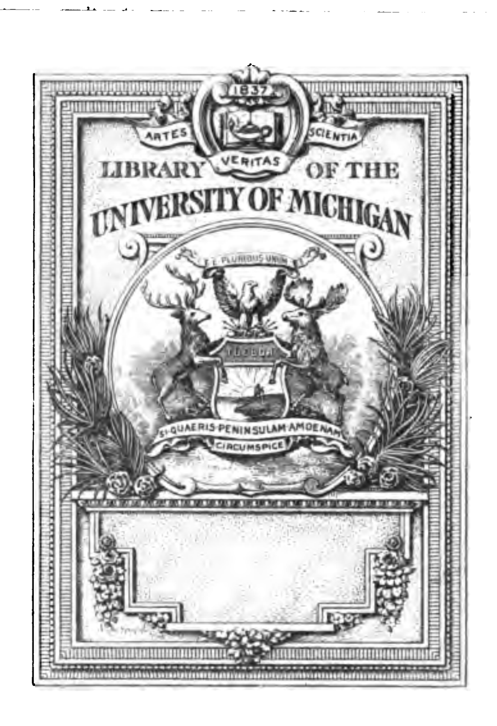
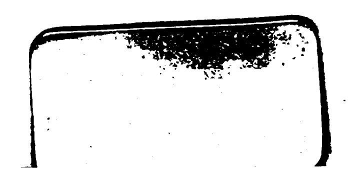

Google


1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

CINQUIÈME SÉRIE.

1877.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, WURTZ,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

CINQUIÈME SÉRIE. — TOME XII.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Place de l'École-de-Médecine, 17.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1877

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA POLARISATION ROTATOIRE MAGNÉTIQUE;

PAR M. HENRI BECQUEREL,

INGÉNIEUR DES PONTS ET CHAUSSÉES.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences,
dans la séance du 10 juillet 1876 [1].

CHAPITRE PREMIER.

HISTORIQUE.

La propriété remarquable que possèdent les corps de dévier le plan de polarisation de la lumière qui les traverse, lorsqu'ils sont soumis à l'action du magnétisme, constitue, comme on le sait, l'une des plus belles découvertes de Faraday. C'est en 1845 qu'il aperçut ce rapprochement inattendu entre la lumière et les phénomènes magnétiques, et aussitôt il établit la généralité du phénomène en soumettant à l'expérience un très-grand nombre de corps [2]. Il constata que toutes les substances qu'il

---

(1) L'Académie, à la suite d'un Rapport fait par M. Fizeau, dans la séance du 29 janvier 1877, au nom d'une Commission composée de MM. Fizeau, Jamin, Berthelot et Desains, a ordonné l'impression de ce Mémoire dans le *Recueil des Savants étrangers*.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVII, p. 359.

avait essayées faisaient tourner le plan de polarisation dans le même sens; il montra qu'on obtenait le même phénomène en plaçant les corps dans une hélice parcourue par un courant électrique, et il établit alors que le sens de la rotation du plan de polarisation de la lumière était le même que le sens du courant électrique.

Quelques mois plus tard, en 1846 (¹), mon père constatait que la rotation des divers rayons lumineux dans une même substance est sensiblement en raison inverse du carré de leur longueur d'onde, loi que Biot avait établie pour la rotation moléculaire naturelle du quartz; il montrait que certaines substances cristallisées, telles que le quartz, le béryl, considérées comme inactives par Faraday, jouissaient des mêmes propriétés que les corps amorphes, mais à un degré beaucoup moindre. En 1849, à la suite d'un travail très-étendu concernant l'action du magnétisme sur tous les corps, il reconnut que, parmi les composés des métaux magnétiques, les sels de fer en dissolution dans l'eau diminuent considérablement son pouvoir rotatoire magnétique, tandis que les sels de nickel l'augmentent, et il ajouta que les corps semblaient dévier d'autant plus le plan de polarisation de la lumière qu'ils étaient plus repoussés par l'aimant (²). Nous verrons dans ce Mémoire comment les expériences ultérieures sont venues confirmer ces vues.

Vers la même époque, M. Bertin (³) publia de nombreuses mesures de rotation pour divers corps, et une étude très-complète de la variation du phénomène avec la distance du corps influencé à l'un des pôles de l'aimant.

En 1851 (⁴), M. Wiedmann étudia le pouvoir rotatoire

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVII, p. 437.
(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVIII, p. 334.
(³) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIII, p. 5.
(⁴) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIV, p. 121.

magnétique de divers liquides enfermés dans une hélice parcourue par un courant électrique, et montra que la rotation était proportionnelle à l'intensité du courant.

Nous citerons encore MM. Matteucci [1], Edlund et Wertheim [2], qui étudièrent principalement l'influence d'actions mécaniques combinées avec l'action du magnétisme.

Tous les résultats antérieurement acquis furent résumés et augmentés de faits nouveaux par M. Verdet [3] qui, de 1854 à 1863, publia plusieurs séries de recherches sur les propriétés optiques développées dans les corps transparents sous l'action du magnétisme. Nous aurons plusieurs fois occasion, dans le présent Mémoire, de citer et de discuter les points principaux de ce travail; aussi n'indiquerons-nous ici que le résultat le plus saillant.

En étudiant les sels des métaux magnétiques dont mon père avait signalé les propriétés curieuses, M. Verdet fut conduit à attribuer aux sels de fer un pouvoir rotatoire inverse de celui de l'eau, et en substituant à ce liquide un dissolvant moins actif, tel que l'alcool méthylique, il obtint des dissolutions qui déviaient le plan de polarisation de la lumière, en sens inverse de l'eau, du sulfure de carbone et des corps étudiés jusque-là. Il reprit également la question de la dispersion des plans de polarisation des divers rayons lumineux, et constata quelques écarts à la loi approximative de la raison réciproque du carré de la longueur d'onde.

M. de la Rive s'est également occupé du phénomène de la polarisation rotatoire magnétique; il a étudié notamment l'action de la chaleur sur divers liquides soumis à

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVIII, p. 493.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XL, p. 207.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 370; t. XLIII, p. 37; t. LII, p. 129; t. LXIX, p. 415.

l'expérience [1]. Il avait aussi commencé des recherches très-intéressantes sur les pouvoirs rotatoires magnétiques des corps isomères, lorsque la mort vint l'enlever à la Science.

Tel est le résumé succinct des principaux travaux qui ont été publiés sur la rotation du plan de polarisation de la lumière traversant des corps soumis à l'action du magnétisme.

M. de la Rive avait remarqué que le pouvoir rotatoire magnétique d'un corps semblait d'autant plus grand que son indice de réfraction était plus fort, et M. Verdet avait cru pouvoir conclure de quelques expériences qu'il n'y avait aucune liaison entre ces deux propriétés des corps. La recherche d'une telle relation nous a paru assez importante pour nécessiter de nouvelles expériences, et c'est tout d'abord dans ce but que nous avons entrepris le présent travail. On verra que nos observations n'ont pas tardé à s'étendre à d'autres parties de la question.

CHAPITRE II.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.

Nous ferons ici une distinction entre les procédés destinés à soumettre les corps à l'action du magnétisme et la mesure de la rotation du plan de polarisation de la lumière.

1° *Procédés employés pour soumettre les corps à l'action du magnétisme.*

Pour soumettre les corps à l'action du magnétisme, on peut employer deux méthodes distinctes : la première

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XV, p. 57, et t. XXII, p. 5.

consiste à placer le corps étudié entre les pôles d'un électro-aimant; la seconde à le disposer dans l'intérieur d'une hélice parcourue par un courant électrique. Cette dernière disposition est très-avantageuse lorsque l'on peut utiliser l'action de l'hélice sur toute sa longueur. Les expériences présentes ont porté principalement sur des substances très-colorées, ou rares, que l'on ne pouvait observer que sous une très-petite épaisseur, et la disposition adoptée a été celle qui fut employée autrefois par mon père dans les expériences citées plus haut. Cette méthode a l'avantage de remédier en partie à la faiblesse de la rotation due au peu d'épaisseur des substances, en permettant de rapprocher beaucoup du corps étudié les pôles actifs de l'électro-aimant.

L'appareil se composait d'un très-puissant électro-aimant à branches verticales, sur les extrémités duquel on plaçait deux armatures massives en fer, percées d'un trou cylindrique suivant la ligne des pôles. Nous avons eu à notre disposition deux très-forts électro-aimants appartenant, l'un au Muséum d'Histoire naturelle ([1]), l'autre au Conservatoire des Arts et Métiers. Les piles qui servaient à les aimanter se composaient de trente-deux éléments à acide nitrique, au Muséum, et de cinquante éléments au Conservatoire des Arts et Métiers.

Le plus grand nombre des déterminations ont été faites avec l'électro-aimant du Muséum d'Histoire naturelle. Les armatures étaient deux parallélépipèdes en fer doux de 10 centimètres de largeur sur 10 centimètres de hauteur et $13^c,5$ de longueur, percés, suivant leur axe, d'un trou cylindrique de 18 millimètres de diamètre. On plaçait le corps à étudier entre ces deux armatures que l'on pouvait rapprocher plus ou moins l'une de l'autre,

([1]) Cet appareil est décrit dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVII, p. 437 et 438.

suivant son épaisseur. Les observations comparatives d'une même série étaient faites sans déplacer les armatures.

L'effet observé n'est pas rigoureusement le même lorsqu'on place le corps en différents points du champ magnétique. Cependant M. Verdet a montré que, si les corps ont de petites dimensions par rapport aux surfaces polaires, l'effet dans la partie centrale du champ magnétique est à peu près indépendant de la position, et proportionnel à l'épaisseur traversée par la lumière. Quelle que soit, du reste, la variation de l'effet avec la position dans le champ magnétique, on peut admettre que, si deux corps ont exactement les mêmes dimensions et sont substitués l'un à l'autre, de façon à occuper la même place, les effets observés sont comparables.

Nous avons encore regardé les rotations comme comparables lorsque les substances ont des épaisseurs qui ne diffèrent entre elles que de quelques millimètres. Dans ce cas nous avons admis que l'effet est proportionnel à l'épaisseur et, par une simple proportion, nous avons ramené les observations comparatives à ce qu'elles seraient si la lumière avait traversé les corps sous une même épaisseur.

Nous indiquerons encore une méthode qui dispense de ce calcul lorsqu'on veut comparer les rotations d'un solide et d'un liquide n'ayant aucune action chimique sur lui, par exemple des verres ou certains cristaux, et l'eau ou le sulfure de carbone : on mesure la rotation magnétique produite par le solide dans l'air, puis la rotation produite par une cuve pleine du liquide qui sert de comparaison; on plonge le corps dans le liquide en lui donnant sensiblement, par rapport à la ligne des pôles de l'électro-aimant, la même place que dans l'air, et l'on mesure la rotation produite par le corps immergé. Ces trois observations permettent d'en déduire le rapport des rotations. Il est bon de faire une quatrième observation pour mesurer la rotation produite par le solide dans l'air,

et de prendre, pour comparer aux observations intermédiaires, la moyenne de la première et de la dernière observation.

Une cause d'erreur dont il importe de s'affranchir est la variation de l'intensité du magnétisme de l'électro-aimant par suite de la variation d'intensité du courant électrique de la pile qui l'aimante, et qui change d'un instant à l'autre. La méthode employée par mon père pour éliminer cette cause d'erreur consistait à mesurer, avant et après chaque observation, la rotation produite dans les mêmes circonstances par un corps déterminé auquel on rapportait toutes les observations, et l'on admettait que la moyenne des mesures extrêmes était comparable à la mesure intermédiaire. Cette méthode est d'un usage très-commode, et nous l'avons toujours employée.

Nos observations sont rapportées presque toutes à la rotation du sulfure de carbone, que nous avons pris comme unité, en raison de son pouvoir rotatoire magnétique relativement grand, ce qui rend les déterminations plus précises. Dans certains cas, que nous indiquerons, nous avons rapporté la rotation de la substance étudiée à la rotation de l'eau distillée.

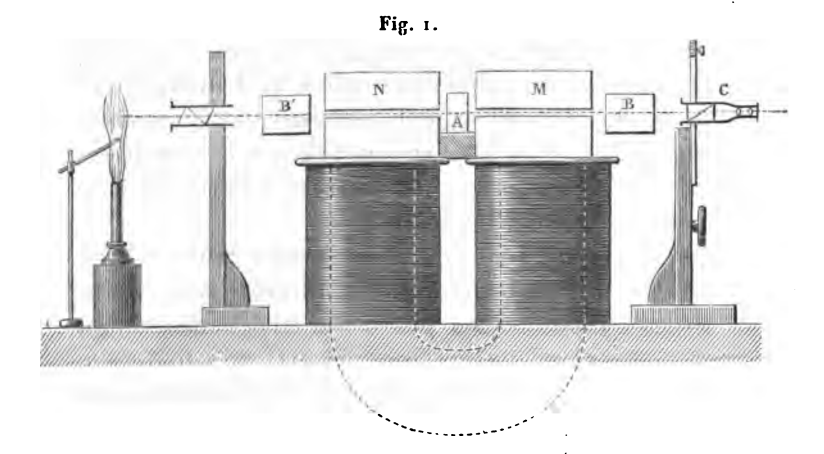
Pour les comparaisons avec le sulfure de carbone, il peut être nécessaire de tenir compte de la température, ainsi que nous le montrerons plus loin. Les résultats ont été ramenés à ce qu'ils seraient à la température moyenne de 16 degrés.

Il est certains cas où la variation d'intensité du courant de la pile n'est pas aussi facile à éviter, lorsqu'il arrive, par exemple, que l'on ne peut pas déplacer le corps à étudier et lui substituer celui qui sert de comparaison. Nous avons rencontré cette difficulté en étudiant l'influence de la chaleur sur la rotation magnétique : la substance est alors fixée dans une étuve que l'on ne peut déplacer à chaque instant.

On élimine complétement l'action perturbatrice due à la variation d'intensité du magnétisme de l'électro-aimant, par la disposition suivante :

Soient M et N les deux armatures de l'électro-aimant (*fig.* 1); on sait que si l'on place deux corps identiques, l'un en A entre les pôles, l'autre en B de l'autre côté de l'une des armatures, la rotation du plan de polarisation de la lumière qui les traverse est en B inverse et à peu près

Fig. 1.



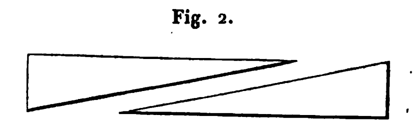
le quart de ce qu'elle est en A. Cela posé, supposons en A et en B deux corps différents, tels que la rotation produite par B soit égale et inverse à la rotation produite par A : quelle que soit l'intensité magnétique développée dans l'aimant, la compensation subsistera.

Si maintenant une cause quelconque agissant sur A et non sur B vient à faire varier le pouvoir rotatoire magnétique en A, on verra se manifester une rotation qui ne pourra pas provenir de la variation d'intensité de la pile.

Nous avons réalisé cette disposition en plaçant en B un compensateur formé de deux prismes de flint lourd glissant l'un en face de l'autre (*fig.* 2), et au moyen desquels on peut interposer sur le trajet du rayon lumineux une

épaisseur quelconque de flint, et compenser ainsi la rotation produite par le corps placé entre les pôles de l'électro-aimant. Si le compensateur ne suffit pas à détruire la rotation du corps A, on place en B′ un morceau de flint lourd à faces parallèles, dont l'effet vient s'ajouter à celui du compensateur placé en B. Les rotations ne sont pas proportionnelles aux épaisseurs de flint, mais on peut graduer le compensateur et mesurer la rotation d'un corps par l'épaisseur nécessaire pour établir la compensation. Cette mesure est indépendante de l'intensité du courant qui aimante l'électro-aimant.

Fig. 2.



Pour un grand nombre des substances que nous avons étudiées, il faudrait un compensateur très-épais, aussi avons-nous employé presque toujours la méthode des observations croisées; mais la méthode de compensation peut, dans certains cas, rendre de grands services.

Enfin nous ajouterons que, dans une même série d'expériences, la variation d'intensité du courant de la pile ne se traduisait que par une différence de quelques minutes d'angle dans la rotation du sulfure de carbone, entre une observation faite au commencement et une observation faite à la fin de la série.

2° *Mesure de la rotation du plan de polarisation de la lumière.*

On peut mesurer la rotation du plan de polarisation de la lumière traversant les différents corps, en recevant la lumière polarisée à travers un prisme de Nicol monté sur un cercle gradué. On éteint d'abord la lumière transmise,

puis, lorsque le plan de polarisation a tourné, on tourne l'analyseur jusqu'à éteindre de nouveau l'image lumineuse. L'extinction n'a lieu qu'avec une source lumineuse monochromatique.

En opérant avec la lumière blanche traversant des substances incolores, on pourrait substituer à l'extinction l'observation de la teinte de passage, ou même employer la plaque à deux rotations de Sóleil, et son compensateur.

La méthode générale d'observation de MM. Fizeau et Foucault offre, dans certains cas, de grands avantages. Cette méthode consiste, comme on le sait, à observer les bandes obscures qui apparaissent dans le spectre lorsqu'on reçoit, sur un spectroscope muni d'un prisme de Nicol, un faisceau de lumière dont les plans de polarisation sont dispersés. Ces bandes correspondent aux rayons dont le plan de polarisation est parallèle au plan principal de l'analyseur. Lorsqu'on fait tourner le polariseur ou l'analyseur les bandes se déplacent, et si l'on a soin d'amener préalablement une bande déterminée en coïncidence avec une raie connue du spectre solaire, lorsque le plan de polarisation aura tourné, on pourra mesurer la rotation par l'angle dont il faudra tourner l'analyseur pour ramener la bande obscure sur la raie considérée.

On a des observations très-nettes en substituant à la fente du spectroscope le foyer linéaire d'une lentille cylindrique, ainsi que l'a fait M. Gernez, ce qui permet d'augmenter l'intensité de la lumière analysée.

Les plans de polarisation des divers rayons lumineux ne sont que très-peu dispersés par le magnétisme, et il n'apparaît, en général, qu'une bande large, diffuse et très-mobile. On pourrait, comme l'a fait M. Wiedmann, interposer sur le trajet des rayons lumineux une substance active qui produisît une rotation auxiliaire, destinée à rendre les bandes obscures plus étroites; mais alors elles se déplacent beaucoup moins pour une même rotation. Il y a une limite

de sensibilité qui dépend des conditions particulières de chaque expérience.

Citons encore une méthode appliquée par M. Mascart à l'étude de la rotation moléculaire du quartz : cette méthode consiste à prendre pour source lumineuse une flamme donnant des raies brillantes nettement séparées, puis à interposer sur le trajet des rayons polarisés un ou plusieurs prismes; on regarde alors avec un analyseur le spectre de la flamme et l'on éteint, en faisant tourner cet analyseur, la raie brillante correspondant à la lumière dont on veut étudier la rotation. L'appareil constitue une sorte de spectroscope dont la fente est remplacée par le foyer linéaire d'une lentille cylindrique, comme dans les expériences de M. Gernez.

L'une ou l'autre de ces deux dernières méthodes doit être employée lorsqu'on veut étudier le phénomène de la dispersion des plans de polarisation des différents rayons colorés, sous l'action du magnétisme. Mais, dans nos observations où nous voulions tout d'abord mesurer la rotation du plan de polarisation de rayons de même longueur d'onde dans un grand nombre de substances, dont quelques-unes étaient très-colorées, et où nous avions besoin d'une grande sensibilité pour apprécier des rotations très-faibles, nous avons donné la préférence au polarimètre à pénombres qui sert dans les mesures saccharimétriques.

L'appareil qui nous a servi consistait en un polariseur et un analyseur. L'analyseur était un simple prisme de Nicol muni d'une petite lunette, et monté sur un cercle gradué dont le vernier donnait les 3 minutes d'angle.

Le polariseur était formé d'un Nicol coupé suivant l'un de ses plans principaux, et dont les deux moitiés étaient rapprochées de façon à polariser la lumière dans deux plans faisant entre eux un très-petit angle; la source de la lumière était monochromatique. En plaçant l'analyseur de façon à obtenir l'égalité de teinte dans les deux moitiés

de l'image, le plan principal de l'analyseur est bissecteur des plans principaux des deux moitiés du polariseur. Cette position peut se déterminer avec une grande exactitude, et il est possible de distinguer la moindre différence de teinte d'un côté ou de l'autre de l'image.

Pour mesurer la rotation produite par un corps placé entre les deux pôles de l'électro-aimant, on faisait passer le courant électrique dans un sens, et l'on plaçait l'analyseur de façon à obtenir l'égalité de teinte des deux moitiés de l'image; puis on changeait le sens du courant et l'on tournait l'analyseur jusqu'à obtenir de nouveau l'égalité de teinte. L'angle ainsi mesuré était le double de la rotation imprimée par le corps au plan de polarisation de la lumière considérée.

L'appareil a été construit par M. J. Duboscq.

Un grand nombre des corps que nous avons étudiés étaient incolores ou peu colorés; leur pouvoir rotatoire magnétique a été mesuré avec la lumière jaune du sodium. Il est très-facile d'avoir une source de lumière monochromatique correspondant à la double raie D, en plaçant dans la flamme d'un brûleur Bunsen une petite nacelle de platine contenant du chlorure de sodium préalablement fondu.

Pour d'autres substances plus ou moins colorées en rouge, il nous a fallu recourir, comme source de lumière, à la flamme rouge du lithium. On plaçait encore dans la flamme d'un brûleur Bunsen une petite nacelle de platine contenant du chlorure de lithium pur; en ayant soin d'éliminer la lumière orangée au moyen d'un verre rouge, la lumière transmise correspondait à la réfrangibilité de la raie rouge du lithium.

Nous nous sommes également servi de la flamme verte du thallium, en substituant au chlorure de lithium ou de sodium du chlorure de thallium.

Quand nous avons voulu étudier des corps très-colorés

presque opaques, tels que le brome, le sélénium, etc., ainsi que certaines dissolutions de perchlorure de fer, il était nécessaire de leur conserver une épaisseur suffisante pour avoir des rotations assez grandes et qui pussent être mesurées avec quelque exactitude; il a fallu se contenter de recevoir la lumière transmise en prenant une source de lumière blanche très-intense, telle qu'une lampe à gaz et souvent même un appareil à gaz oxhydrique.

Dans ces circonstances, la lumière transmise n'a plus une réfrangibilité unique; la nature de la lumière varie avec l'épaisseur de la substance colorée qu'elle traverse, et l'on apprécie l'égalité de la teinte pour la couleur dont l'intensité domine. Cette incertitude sur la réfrangibilité du rayon dont on a mesuré la rotation rend la comparaison avec le sulfure de carbone ou avec l'eau moins précise. Nous avons eu soin, dans ce cas, de nous servir du corps coloré lui-même, placé comme écran transparent en avant de la source lumineuse, et nous avons pu mesurer ainsi la rotation magnétique correspondante de l'eau ou du sulfure de carbone pour la même lumière que dans l'observation directe sur le corps. En examinant alors avec un spectroscope la lumière transmise, on pouvait à peu près déterminer la réfrangibilité moyenne, correspondant au maximum d'intensité des rayons étudiés.

Avec les flammes du lithium et du sodium, il était à craindre que des rayons étrangers, donnés par la flamme du brûleur, ne vinssent troubler les mesures optiques; nous nous sommes assuré que les intensités des rayons jaunes correspondant à la raie D et des rayons rouges du lithium étaient telles, par rapport aux intensités de tous les autres, que les mesures correspondaient exactement à ces rayons.

On verra plus loin quelle est la grandeur des rotations magnétiques observées, et la limite de sensibilité que donne la méthode précédente dans les divers cas que nous avons eu à étudier.

CHAPITRE III.

MESURES EXPÉRIMENTALES.

Les considérations exposées plus haut nous ont conduit à rechercher s'il existait une relation entre la rotation magnétique et l'indice de réfraction de la lumière dans les divers corps. Nous avons pensé qu'en étudiant des corps peu magnétiques et très-réfringents l'influence que nous cherchions à discerner pourrait devenir prépondérante et que l'on verrait se dessiner une loi, masquée dans les expériences faites jusqu'ici.

Ces prévisions ont été pleinement confirmées et nous avons immédiatement étendu nos observations à un très-grand nombre de substances. Nous avons mesuré leur pouvoir rotatoire magnétique, et pour la plupart nous avons dû prendre également leur indice de réfraction. Pour quelques-unes nous avons admis les indices de réfraction publiés par divers physiciens.

1. *Mesure des indices de réfraction.*

La détermination des indices de réfraction a été faite à l'aide d'un goniomètre dont le vernier donnait la minute, et comme la plupart des corps étudiés étaient liquides, ils ont été enfermés dans des prismes creux terminés par des petites lames de verre planes à faces parallèles. Les angles de ces prismes ont été 10, 30 et 45 degrés environ. Ces angles variaient un peu suivant la quantité de gomme qui servait à coller les faces, et qui se trouvait fixée contre les parois du prisme. L'angle a pu varier de 4 à 5 minutes par ce fait ; on en tenait compte chaque fois. En général nous avons fait usage du prisme de 30 degrés pour les liquides très-réfringents.

Pour les liquides peu colorés, on éclairait les fils du go-

niomètre avec la lumière d'une flamme à sodium, de sorte que les indices, quand la lumière jaune traversait le prisme, se rapportaient aux raies D.

Quand les liquides étaient très-colorés, comme certaines dissolutions de perchlorure de fer, etc., on s'est servi du prisme de 10 degrés, qui permettait encore de voir la lumière jaune. Mais, quand nous avons eu à opérer avec des substances telles que le brome, le chlorure de sélénium, etc., qui ne laissent passer que de la lumière rouge, on éclairait l'appareil avec la flamme du lithium, en ayant soin d'interposer un verre rouge qui éliminait la lumière orangée, de sorte que l'indice se rapportait à la raie rouge du lithium.

Pour mesurer l'indice du sélénium, on a placé la matière, préalablement ramollie, entre deux plaques de verre à faces parallèles, que l'on inclinait légèrement de façon à former des prismes de 1 à 2 degrés; au delà de 3 degrés on ne peut plus viser les fils du collimateur de l'appareil.

L'indice du soufre fondu a été mesuré à l'aide d'un prisme en fer, terminé par deux plaques de verre. Ce prisme était chauffé dans une étuve et porté ensuite sur l'appareil; on déterminait la déviation au moment de la solidification.

Nous nous proposons, du reste, de reprendre les mesures relatives au soufre à diverses températures. Il y a là une étude intéressante qui nous aurait entraîné trop loin du but spécial de ce travail.

Les prismes contenant les liquides étaient placés de façon que leur arête fût bien verticale, et, leur angle étant déterminé, on observait les positions du minimum de déviation de chaque côté, de sorte que la différence donnait la double déviation. L'indice était alors calculé par la formule connue

$$n = \frac{\sin \frac{1}{2}(A + D)}{\sin \frac{1}{2} A},$$

A étant l'angle du prisme, D la déviation et n l'indice de réfraction.

L'erreur commise en mesurant D ne pouvait pas dépasser $\frac{1}{2}$ minute de chaque côté, c'est-à-dire que l'on ne pouvait commettre une erreur d'une minute sur 2D, ou de $\frac{1}{2}$ minute sur D. En prenant la moyenne de plusieurs observations, on réduit encore cette erreur et par suite l'erreur sur $\sin \frac{1}{2}(A + D)$ n'atteignait pas $\frac{1}{4}$ de minute, l'angle A étant supposé connu très-exactement par plusieurs observations. Les erreurs d'observation ne portent donc que sur 2 à 3 unités du quatrième chiffre décimal de l'indice. Dans les nombres que nous donnons plus loin, on peut compter sur les trois premiers chiffres décimaux. Cette approximation est suffisante pour nos recherches, les mesures de rotation magnétique ne pouvant atteindre la même précision, en raison de difficultés spéciales dont nous rendrons compte dans le cours de ce travail.

2. *Mesure de la rotation magnétique du plan de polarisation de la lumière.*

Les mesures ont été faites à la température ambiante qui a varié entre 15 et 18 degrés. Des expériences dues à M. de la Rive ont montré que, pour de faibles variations de température, les rotations magnétiques variaient comme la densité des corps observés. Nous n'avons pas eu pour but, dans ce Mémoire, d'étudier l'action de la chaleur sur le phénomène de la polarisation rotatoire magnétique, et nous comptons traiter cette question dans un travail spécial. Pour les observations contenues dans le présent Mémoire, nous avons tenu compte de la différence de température ambiante, lorsque cela nous a paru nécessaire, et nous avons ramené les déterminations à une même température de 16 degrés.

La méthode expérimentale que nous avons employée ne

nous permettait d'étudier que des liquides ou des corps monoréfringents. Avec les corps incolores ou peu colorés nous avons mesuré la rotation du plan de polarisation de la lumière jaune du sodium, dont la réfrangibilité correspond aux raies D du spectre solaire. Avec les substances fortement colorées en rouge, nous avons mesuré la rotation correspondant à la raie rouge du lithium, chaque fois que cette mesure a été possible.

Les rotations sont rapportées à une même épaisseur de matière, traversée par la lumière. Comme on l'a vu plus haut, nous avons adopté pour unité la rotation magnétique du sulfure de carbone, dont le pouvoir rotatoire magnétique, relativement grand, permet de faire des comparaisons sous une faible épaisseur. Certaines séries relatives à des dissolutions ont été rapportées à l'eau distillée, pour plus de facilité dans les comparaisons.

Les corps solides étaient taillés de façon à présenter deux faces parallèles. Leur épaisseur était mesurée au sphéromètre.

Les liquides ont été enfermés dans des cuves de verre à faces parallèles, dont les longueurs ont été de $1^{mm},9875$, de $9^{mm},965$ et de 25 millimètres environ. La rotation due aux verres de ces cuves a été préalablement déterminée dans chaque série d'expériences et retranchée de chaque observation.

Les doubles rotations mesurées ont varié entre 5 et 30 degrés. Le vernier de l'analyseur donnait les 3 minutes, et l'on pouvait estimer la minute. Comme chaque série se compose d'un grand nombre d'observations dont on a pris la moyenne, on peut admettre que, sauf les cas exceptionnels que nous citerons plus loin, les rotations ne sont pas en erreur de 1 minute. On peut dès lors se rendre compte de la précision des chiffres que nous donnons. Soient α la rotation d'un corps quelconque, α' la rotation correspondante du sulfure de carbone, et R le pouvoir rotatoire

magnétique du corps, on a

$$R = \frac{\alpha}{\alpha'}, \quad \text{d'où} \quad \frac{dR}{R} = \frac{d\alpha}{\alpha} - \frac{d\alpha'}{\alpha'}.$$

Supposons que les deux erreurs s'ajoutent et que les rotations α et α' soient de 5 degrés, $d\alpha$ étant 1 minute, on aurait, dans les cas les plus défavorables,

$$\frac{dR}{R} = \frac{2}{300} = 0,0066\ldots$$

On peut donc compter sur les deux premiers chiffres décimaux, et généralement le troisième chiffre est exact à 1 ou 2 unités près.

Nous donnons ici le détail de plusieurs séries de déterminations pour montrer quelle peut être la précision des observations, et pour signaler les difficultés spéciales que présentent certains corps.

Eau distillée.

Les moyennes de six séries d'observations nous ont donné pour le rapport de la rotation magnétique de l'eau à celle du sulfure de carbone, sous la même épaisseur, les nombres suivants. Ces nombres se rapportent à la rotation du plan de polarisation de la lumière jaune D. Nous avons opéré successivement avec des épaisseurs de liquide de 10 millimètres et de 25 millimètres environ.

Numéros des séries.	Rotation de l'eau.	Rotation du sulfure de carbone.	Rapports.
	° ′ ″	° ′ ″	
1.......	1.33	5. 7.20	0,3030
2.......	1.30.30	4.54	0,3078
3.......	1.36	5.11.20	0,3083
4.......	1.36.45	5.14	0,3080
5.......	3.39	11.43	0,3110
6.......	3.34	11.32	0,3090

Nous avons donné ces nombres pour montrer quelle était la précision des mesures. En admettant une erreur de 1 minute sur chacune des déterminations, l'erreur maximum commise sur le rapport ne pourrait pas dépasser 0,002. Le grand nombre des mesures que nous avons faites permettent de compter sur une approximation beaucoup plus grande, ainsi que le montrent les moyennes des séries nos 2, 3 et 4, qui ont été faites dans les mêmes conditions, vers 15 à 17 degrés de température, et qui ne diffèrent pas de 0,001. Nous pouvons donc compter sur trois chiffres exacts pour cette détermination et adopter le nombre

$$0,308$$

comme représentant le pouvoir rotatoire magnétique de l'eau par rapport au sulfure de carbone, à la température moyenne de 16 degrés.

L'inégale dilatation de l'eau et du sulfure de carbone permet de rendre compte des divergences que peut présenter le pouvoir rotatoire entre des limites de température peu éloignées. En effet, pour de petites variations de température, on peut admettre que les rotations magnétiques sont proportionnelles aux densités des liquides, comme l'a montré M. de la Rive. Or le coefficient de dilatation du sulfure de carbone vers 20 degrés est 0,0012. De 10 à 20 degrés la diminution de densité est donc

$$\frac{1+0,012}{1+0,024}=0,9882.$$

Pour l'eau, le volume à 4 degrés étant pris pour unité, le volume à 10 degrés est 1,000268 et à 20 degrés 1,001790.

La diminution de densité est donc 0,9984.

Le sulfure de carbone, comme on le voit, diminue plus vite de densité que l'eau. Il y a une différence de 0,01 pour une variation de 10 degrés, ce qui correspond à une diffé-

rence de 0,003 dans le rapport qui représente le pouvoir rotatoire magnétique. Si donc on admet que ce pouvoir est 0,308 à 16 degrés, on aurait

A 10°..................	0,306
A 16	0,308
A 20	0,309
A 25	0,311

On voit que les variations de température peuvent rendre compte des petits écarts que donnent les observations rapportées précédemment.

Soufre.

L'étude du soufre offre un intérêt spécial par les variations rapides que présente le pouvoir rotatoire magnétique de ce corps pour des différences de température qui ne sont pas très-considérables. Ces changements correspondent à une variation aussi rapide dans l'indice de réfraction.

Pour pouvoir se prêter à l'étude optique, le soufre était maintenu fondu dans un tube cylindrique en verre, entouré d'une douille en cuivre de 25 millimètres de diamètre extérieur, et terminé par deux petites plaques de verre à faces parallèles.

Le tube était engagé dans une cavité cylindrique de 25 millimètres de diamètre, traversant de part en part une petite étuve en cuivre de 10 centimètres de largeur, de 7 centimètres de hauteur et de 6 centimètres d'épaisseur dans le sens de l'axe du tube cylindrique. Cette étuve contenait une dissolution de chlorure de calcium. On chauffait l'étuve avec le tube, et l'on portait le tout entre les pôles de l'électro-aimant. Lorsque le soufre était solidifié par refroidissement, on mesurait l'épaisseur du canon de soufre. Cette épaisseur pouvait être considérée comme peu différente de celle du liquide au moment de la solidification.

On observe que la rotation varie rapidement avec la

température ; par exemple, dans une détermination, on a trouvé les résultats suivants avec la lumière jaune :

	Double rotation observée.
Soufre chauffé vers 130 degrés et porté immédiatement entre les pôles de l'aimant........................	2° 24′
Quelques minutes après..........................	3°
Au moment où des cristaux apparaissent dans la masse.	3° 3′

Les verres du tube donnaient 9 minutes de correction, l'épaisseur de la masse de soufre mesurée après la solidification était $7^{mm},850$.

Le sulfure de carbone sous l'épaisseur de $9^{mm},965$ donnait une rotation de

$$1^{\circ}55'39''.$$

On ne peut attribuer les grandes différences que l'on observe à des erreurs de mesure ; et si l'on admet que la rotation au moment de la solidification est 3°3′, on trouve que le rapport des rotations magnétiques du soufre et du sulfure de carbone, pour les rayons jaunes, est 1,904 environ, dans le voisinage du point de solidification. On peut admettre ce nombre sans toutefois pouvoir répondre de plus d'une unité sur le premier chiffre décimal.

L'indice de réfraction présente des variations analogues ; ainsi on a obtenu, dans une série d'observations, les nombres suivants, avec la lumière jaune et un prisme en fer, terminé par des glaces parallèles ; l'angle du prisme était de 36°35′ :

	Double déviation observée.	Indice de réfraction pour la lumière jaune.
Soufre fondu, couleur jaune, un peu foncée.	73° 18′	1,890
Le même quelques instants après, au moment où apparaissent des cristaux.....	75° 53′	1,929

La dilatation du soufre entre ces limites de température ne suffit pas à expliquer ces grandes variations. On sait, en effet, d'après M. Despretz ([1]), que le coefficient de dilatation du soufre fondu entre 110 et 130 degrés est 0,000622.

Le rapport des volumes d'une même masse de soufre à 110 et à 130 degrés est donc

$$\frac{1 + 0,000622 \times 110}{1 + 0,000622 \times 130} = \frac{1,0684}{1,0808} = 0,9885.$$

Ce changement est beaucoup plus petit que celui que présente la rotation magnétique. Il y a donc là un phénomène particulier que nous nous proposons d'étudier ultérieurement au moyen d'une disposition spéciale, en mesurant les variations du pouvoir rotatoire magnétique et de l'indice de réfraction du soufre à diverses températures.

Phosphore fondu.

Le phosphore liquide était contenu dans une cuve de $1^{mm},9875$ d'épaisseur intérieure; les verres donnaient une rotation de $1^{\circ} 6'$ avec la lumière jaune. Le phosphore était chauffé vers 30 ou 35 degrés sous l'eau ; puis, porté entre les pôles de l'électro-aimant, il restait liquide par surfusion.

La moyenne de plusieurs expériences nous a donné pour la rotation magnétique, correspondant à la lumière jaune:

	Épaisseur.	Rotation.	
	mm	° ′	
Phosphore fondu...	1,987..	4 5	vers 35 degrés.
Sulfure de carbone...	9,965..	6 33	» 17

Ces nombres sont corrigés de l'action des verres.

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. VII, p. 590.

On trouve ainsi, pour exprimer le rapport des deux rotations, en ramenant les corps à la même épaisseur, le nombre

$$3,12.$$

Mais les perturbations que peut apporter la température ne permettent pas de répondre de plus d'une unité sur le premier chiffre décimal.

Sous-sulfure de phosphore Ph^2S.

Ce corps a été préparé en faisant agir du soufre sur du phosphore. La réaction commence à la température ordinaire, et il se forme un beau liquide très-réfringent qui distille aisément. Nous avons pu étudier ce corps sous des épaisseurs de 10 et de 25 millimètres, et nous avons obtenu comme moyennes d'un grand nombre d'expériences relatives à la lumière jaune du sodium :

Rotations de Ph^2S.	Rotations de CS^2.	Rapport.	Moyenne.
14°.48′	5°.40′	2,611	2,592
29.32	11.32	2,560	
29.27	11.21	2,595	

On peut adopter la moyenne 2,592 pour le pouvoir rotatoire du sous-sulfure de phosphore rapporté au sulfure de carbone, avec la lumière jaune.

Nous avons, en outre, comparé les rotations relatives aux rayons jaunes et rouges pour ce corps et nous avons obtenu :

Rouge, lithium	21° 53′
Jaune, D.............	29° 48′

Ces nombres seront discutés dans un Chapitre spécial.

Brome.

Sous une épaisseur de $1^{mm},987$ le brome absorbe beau-

coup de lumière. En prenant pour source de lumière un chalumeau à gaz oxhydrique, la lumière transmise, examinée au spectroscope, s'étend depuis le milieu de l'intervalle entre les raies A et *a* du spectre solaire jusqu'au milieu de l'intervalle entre B et C. Il y a une assez grande difficulté à connaître la longueur d'onde de la radiation dont on mesure la rotation. On a d'abord cherché à ramener, par le calcul, les résultats observés à la rotation relative à la réfrangibilité B, puis on a fait une série d'observations directes, en prenant la cuve de brome comme écran transparent. On a ainsi obtenu, pour le pouvoir rotatoire du brome rapporté au sulfure de carbone, les nombres suivants qui sont chacun déduits des moyennes d'une série d'observations.

Première série.........	1,90	(calcul).
Deuxième série	1,85	(calcul).
Troisième série	1,96	(observation directe).

Si l'on n'a pas eu recours exclusivement aux mesures directes, c'est que les observations optiques sont rendues très-difficiles par la faible intensité de la lumière transmise, lorsque l'on veut établir l'égalité de teinte des deux moitiés de l'image du polarimètre à pénombres.

On peut admettre approximativement 1,90 comme représentant le pouvoir rotatoire du brome par rapport au sulfure de carbone, mais il y a toujours une incertitude sur la réfrangibilité de la lumière étudiée. On sait seulement qu'elle s'écarte peu de la réfrangibilité B.

Bromure de soufre, Br^3S^2.

Ce corps est un liquide rouge, un peu moins coloré que le brome; il a été comparé au sulfure de carbone au moyen de la lumière Drummond, en se servant du corps lui-même comme écran transparent; on a employé la même cuve

que pour le brome. Deux séries très-concordantes ont donné le nombre 1,942 pour représenter, à égalité d'épaisseur, le pouvoir rotatoire de ce corps par rapport au sulfure de carbone. Il y a encore incertitude sur la réfrangibilité des rayons auxquels se rapporte la mesure; toutefois les rayons sont compris entre B et C.

Chlorure de sélénium.

On a opéré avec le chlorure de sélénium comme avec le bromure de soufre, et l'on a obtenu le rapport

2,408

pour représenter le pouvoir rotatoire magnétique de ce corps par rapport au sulfure de carbone : même incertitude sur la réfrangibilité qui est voisine de B.

Sélénium.

Le sélénium, sous une épaisseur de quelques dixièmes de millimètre, est assez transparent pour se prêter à nos observations. On a préparé plusieurs petites plaques de sélénium en écrasant ce corps préalablement ramolli vers 80 à 100 degrés entre deux plaques de verre très-minces. Ces plaques de sélénium laissent passer la lumière rouge, et si la source de lumière est un chalumeau à gaz oxhydrique, la lumière transmise a une réfrangibilité voisine de celle de la raie B.

Nous avons fait trois séries d'observations. Dans la première, on a mesuré la rotation du sulfure de carbone pour la réfrangibilité D, et au moyen d'un calcul dont on donnera les éléments plus loin on a déterminé la rotation correspondant à la raie B. Dans les deuxième et troisième séries, on s'est servi du corps lui-même comme écran, pour la mesure comparative avec le sulfure de carbone.

La première et la deuxième série sont relatives à une petite plaque de sélénium de $0^{mm},241$ d'épaisseur moyenne, munie d'une seule plaque de verre de $0^{mm},240$ d'épaisseur. On a fait la correction de l'action de cette petite plaque de verre qui donnait $2',3$ de rotation magnétique. La troisième série est relative à une lame de sélénium de $0^{mm},411$ d'épaisseur moyenne, et dont les deux verres avaient été enlevés.

Dans ces observations, on s'est attaché à faire des mesures correspondant aux diverses régions des petites lames, et l'on en a pris la moyenne, afin d'éliminer l'influence perturbatrice des inégalités d'épaisseur. Les moyennes des trois séries d'expériences sont renfermées dans le tableau suivant :

		Sélénium.	Sulfure de carbone. Épaisseur $9^{mm},965$.	Rapport des rotations pour la même épaisseur.
Petite lame de $0^{mm},241$.	1re série	97'	338'	10,90 (calcul).
	2e série	61	230	10,96
Lame de $0^{mm},411$	3e série	94	218	10,45

La deuxième et la troisième série ont été faites le même jour, à peu de temps d'intervalle, et la pile variait très-peu d'intensité.

La diminution de rotation du sulfure de carbone dans la troisième série montre que la lumière transmise par la lame $0^{mm},411$ était moins réfrangible que la lumière transmise par la lame $0^{mm},241$. C'est sans doute à ce fait et à la grande dispersion du sélénium qu'il faut attribuer la divergence entre les nombres très-concordants des séries première et deuxième, et le nombre donné par la troisième série

On peut admettre 10,96 comme représentant le pouvoir

rotatoire du sélénium par rapport au sulfure de carbone, pour la lumière que laisse passer une plaque de 0,241 de sélénium. Cette lumière s'écarte, du reste, peu de la réfrangibilité B.

En pressant du sélénium entre deux lames de verre, on a fait de petits prismes d'un très-petit angle, et l'on a déterminé l'indice de réfraction de ce corps pour les rayons voisins de la réfrangibilité B. On a trouvé pour cet indice

2,655.

Blende.

Nous avons eu à notre disposition plusieurs échantillons de blende assez transparente. Lorsque l'épaisseur du cristal est de quelques millimètres, la diffusion de la lumière altère la netteté des images et gêne les observations. Nous avons cependant obtenu des résultats assez concordants avec deux échantillons de blende, l'un de $5^{mm},83$ d'épaisseur, appartenant à M. Fizeau, et l'autre de $2^{mm},67$, appartenant à M. Jamin.

Avec la blende de $5^{mm},83$, nous avons obtenu les moyennes suivantes ; chaque série correspond à un grand nombre de mesures. Les déterminations correspondent à la lumière jaune D.

	Rotations observées pour la blende, $e = 5^{mm},83$.	pour le sulfure de carbone, $e = 9,965$.	Rapport des rotations pour la même épaisseur.
1re série..	16°31',75	5°17'	5,345
2e » ..	15. 2,50	4.50,8	5,303
3e » ..	16.17,55	5. 5,9	5,462
4e » ..	16. 3	5.17,2	5,185
5e » ..	16. 3	5.11,2	5,287

La blende de $2^{mm},67$ a donné :

6e série...	8°18'	5°58'	5,191

La moyenne générale serait 5,295 ; on peut donc admettre approximativement le nombre 5,29 pour le pouvoir rotatoire magnétique de la blende par rapport au sulfure de carbone, les rotations correspondant à la lumière jaune.

Oxydule de cuivre (ziguéline).

Les cristaux d'oxydule de cuivre bien transparents sont très-rares. M. Fizeau en possède un échantillon remarquable, et nous devons à son obligeance d'avoir pu l'étudier. C'est une lame de $0^{mm},273$ d'épaisseur, qui par transparence laisse passer une belle lumière rouge. Cette lame nous a donné les résultats suivants, qui se rapportent à la lumière rouge du lithium.

	Rotations observées pour l'oxydule de cuivre, $e = 0^{mm},273$.	Rotations observées pour le sulfure de carbone, $e = 9,965$.	Rapport des rotations pour une même épaisseur.
	° ′	° ′	
1re série....	1.41	4.21	14,11
2e »	1.31,8	4. 2	13,84
3e »	2.47,75	7. 9,5	14,23

La moyenne est 14,06. On peut adopter approximativement ce nombre. L'oxydule de cuivre est de tous les corps étudiés celui dont le pouvoir rotatoire magnétique est le plus considérable. Si l'on prenait pour unité le pouvoir rotatoire de l'eau, celui de l'oxydule de cuivre serait représenté par 45,3.

Diamant.

Nous avons essayé de déterminer le pouvoir rotatoire magnétique du diamant, et nous avons eu à notre disposition plusieurs échantillons très-beaux qui ne nous ont pas

donné de résultats, soit par la difficulté de les avoir convenablement taillés, soit en raison de leur faible rotation.

Avec un échantillon très-remarquable appartenant à M. Fizeau, nous avons obtenu une faible rotation qu'on peut évaluer à 27 minutes environ pour la lumière jaune. Ce diamant est un octaèdre régulier dont les faces parallèles sont distantes de $2^{mm},875$. Le sulfure de carbone sous une épaisseur de $9^{mm},965$ donne $5°11'$ de rotation, dans les mêmes conditions; on en déduirait, pour le pouvoir rotatoire magnétique de ce diamant par rapport au sulfure de carbone, le nombre 0,301, avec la lumière jaune.

Les déterminations dans le détail desquelles nous venons d'entrer présentent, comme on le voit, des difficultés toutes spéciales. Pour le plus grand nombre des corps étudiés, ces causes d'erreur ne se sont pas présentées et nous avons jugé inutile d'insister davantage sur le mode d'observation. La plupart des liquides ont été pris sous une épaisseur de 25 millimètres environ, lorsqu'ils étaient suffisamment incolores. Nous n'avons rencontré de difficultés analogues aux précédentes qu'avec les dissolutions très-concentrées de perchlorure de fer dans l'eau.

Nous donnons ici un tableau de nos observations en joignant au pouvoir rotatoire magnétique de chaque corps son indice de réfraction et sa densité. Quelques dissolutions, dont l'étude se rattache à d'autres Chapitres, ne figurent pas dans ce tableau :

Tableau n° 1.

LUMIÈRE JAUNE (raie D).

Désignation des substances.	Rotation magnétique.	Indice de réfraction.	Densité.
Acide azotique fumant	0,206	1,4010	//
Spath fluor blanc, 1er échantillon	0,207	1,4332	//
» 2e échantillon	0,234	1,4332	//

Désignation des substances.	Rotation magnétique.	Indice de réfraction.	Densité.
Acide sulfurique monohydraté	0,247	1,4284	1,854
Alcool méthylique	0,253	1,3530	0,836
Alcool propylique	0,279	1,3836	0,811
Acide sulfurique $SO^3 + 4HO$	0,286	1,4054	
Acide azotique ordinaire	0,291	1,3740	"
Alcool butylique	0,294	1,3934	0,807
Diamant, échantillon octaédrique....	0,301	2,4200	"
Eau distillée	0,308	1,3340	"
Alcool amylique	0,311	1,4046	0,815
Dissolution de sous-acétate de plomb dans l'eau	0,375	1,3670	"
Chloroforme	0,380	1,4520	"
Protochlorure de carbone	0,404	1,4580	"
Borax fondu (une plage d'une masse recuite)	0,405	1,5010	"
Dissolution concentrée d'azotate d'argent	0,424	1,4580	eau ..... 5; azotate .. 10
Chlorure de silicium	0,444	1,4090	1,523
Dissolution conc. d'azotate de bismuth.	0,452	1,4590	excès d'acide azotique.
Dissolution aqueuse conc. de potasse..	0,464	1,4230	
Verre n° 8, crown	0,481	1,5260	2,559
Acide chlorhydrique pur	0,490	1,4071	1,1630
Spinelle (coloré par le chrome)	0,496	1,7150	"
Dissolution concentrée de chlorure de magnésium	0,519	1,4300	"
Xylène	0,525	1,4932	0,866
Toluène	0,575	1,4928	0,871
Benzine	0,636	1,4998	0,883
Protochlorure de phosphore	0,651	1,508	1,450
Silvine (K Cl cristallisé)	0,672	1,4830	"
Dissolution conc. de protochlorure d'antimoine	0,703	1,4600	"
Perchlorure de carbone	0,761	1,5620	"
Verre n° 6, flint	0,771	1,5790	3,168
Sel gemme	0,843	1,5430	2,260
Bichlorure de soufre S Cl	0,932	1,6190	"
Protochlorure de soufre S^2Cl	0,984	1,6460	1,687
Verre n° 7, flint	0,987	1,6140	3,540
Sulfure de carbone	1,000	1,6249	1,263
Chlorure d'arsenic	1,000	1,6006	2,172
Bichlorure d'étain	1,035	1,5060	2,200
Verre n° 1, flint lourd	1,360	1,7200	4,380
Borate de plomb fondu, 1er échant....	1,405	1,7800	"
» 2e échant...	1,439	1,7800	"

Désignation des substances.	Rotation magnétique.	Indice de réfraction.	Densité.
Verre n° 2, flint lourd	1,533	1,7650	4,860
Perchlorure d'antimoine	1,656	1,5910	2,280
Bisulfure d'hydrogène (impur)	1,743	1,8850	"
Silicate de plomb (fondu)	1,832	1,8200	(1)
Soufre fondu, à 114 degrés	1,904	1,9290	1,96
Sous-sulfure de phosphore Ph^2S	2,592	2,0661	1,8007
Phosphore fondu, à 33 degrés	3,120	2,0740	1,77
Blende	5,295	2,3690	4,095
...	...	...	...
Bichlorure de titane	—0,358	1,6043	"

LUMIÈRE ROUGE.

Sulfure de carbone	1,000		
Bromure de soufre	1,942	1,7630 Li	2,696
Brome	1,960	1,616 Li	2,970
Chlorure de sélénium	2,408	1,8070 Li	2,589
Sélénium	10,960	2,655 B	4,300
Oxydule de cuivre	14,060	2,849 Li	5,992
...	...	...	...
Acide chlorochromique	—0,08	"	"

Dans ce tableau nous n'avons pas indiqué les résultats relatifs aux corps magnétiques dont il sera question plus loin. Le bichlorure de titane et l'acide chlorochromique, qui ont des pouvoirs rotatoires négatifs, y figurent comme n'entrant dans aucun des tableaux suivants.

CHAPITRE IV.

RELATION ENTRE LE POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE DES CORPS ET LEURS INDICES DE RÉFRACTION.

En examinant le tableau n° 1 qui termine le Chapitre précédent, et dans lequel les rotations magnétiques sont rangées par ordre de grandeur, on reconnaît d'une manière générale que les pouvoirs rotatoires magnétiques des corps croissent en même temps que leur indice de réfraction

(1) Équivalents égaux de silice et de protoxyde de plomb.

pour la lumière étudiée, que les indices de même que les rotations les plus faibles sont au commencement du tableau, et que les plus grands sont à la fin. Ainsi le phosphore, la blende, le sélénium, l'oxydule de cuivre, qui ont les plus grands pouvoirs rotatoires magnétiques, ont aussi les plus grands indices de réfraction.

Laissant de côté les corps en dissolution et les corps magnétiques pour lesquels le phénomène est plus complexe et sera étudié à part, nous avons cherché à voir comment les rotations magnétiques étaient liées à la grandeur de l'indice de réfraction. En employant une méthode de comparaison graphique, on ne reconnaît d'abord, dans les substances dont les indices sont inférieurs à celui du sulfure de carbone, aucune relation simple entre les deux propriétés des corps. Les points figuratifs des observations semblent disséminés un peu au hasard; cependant certains groupes, tels que les alcools, se placent sur une courbe régulière. Mais lorsqu'on arrive aux corps à très-grand indice de réfraction, tels que le soufre, le phosphore, la blende, le sélénium, l'oxydule de cuivre, on voit les résultats des observations se placer très-régulièrement, de façon à figurer une courbe continue.

Il doit donc exister une relation entre l'indice de réfraction de ces corps et leur rotation magnétique.

Des idées théoriques que nous espérons préciser plus tard nous ont conduit à faire intervenir dans l'expression du phénomène pour les corps diamagnétiques la fonction $n^2(n^2-1)$, n étant l'indice de réfraction du corps soumis à l'expérience pour la radiation lumineuse étudiée, et nous avons vu qu'une courbe dont l'équation était

$$y = An^2(n^2-1)$$

se confond très-sensiblement avec la courbe des déterminations expérimentales. Les rotations magnétiques croissent donc comme le produit $n^2(n^2-1)$ et dès lors le

quotient de la rotation magnétique R par $n^2(n^2-1)$ doit être à peu près constant pour les corps situés sur la courbe.

Nous avons étendu cette considération à tous les corps du tableau précédent, et nous avons calculé pour chacun d'eux le rapport $\frac{R}{n^2(n^2-1)}$.

Ce rapport est inscrit dans la dernière colonne du tableau n° 2, où l'on a groupé les substances pour lesquelles le rapport $\frac{R}{n^2(n^2-1)}$ est sensiblement le même.

Tableau n° 2.

LUMIÈRE JAUNE (raie D).

Désignation des substances.	Pouvoir rotatoire magnétique R.	Indice de réfraction n.	$n^2(n^2-1)$.	Rapport $\frac{R}{n^2(n^2-1)}$.
Acide azotique fumant.......	0,206	1,4010	1,8898	0,109
Acide sulfurique monohydraté.	0,247	1,4284	2,1225	0,116
Acide sulfurique SO^3+4HO..	0,286	1,4054	1,9156	0,149
Acide azotique ordinaire......	0,291	1,3740	1,6760	0,177
Alcool méthylique..........	0,253	1,3530	1,5205	0,166
Alcool propylique............	0,279	1,3836	1,7454	0,160
Alcool butylique.............	0,294	1,3934	1,8247	0,161
Alcool amylique.............	0,311	1,4046	1,9144	0,162
Chloroforme................	0,380	1,4520	2,3366	0,163
Protochlorure de carbone.....	0,404	1,4580	2,3932	0,169
Xylène.....................	0,525	1,4932	2,7415	0,194
Toluène,...................	0,575	1,4928	2,7375	0,210
Benzine....................	0,636	1,4998	2,8104	0,226
Soufre fondu (114 degrés).....	1,904	1,9290	10,1268	0,188
Sous-sulfure de phosphore....	2,592	2,0661	13,9478	0,186
Bisulf. d'hydrogène (impur)..	1,743	1,8850	9,0720	0,192
Protochlorure de soufre S^2Cl.	0,984	1.6460	4,6310	0,212
Bichlorure de soufre SCl.....	0,932	1,6190	4,2493	0,219
Perchlorure de carbone.......	0,761	1,5620	3,5128	0,216
Chlorure de silicium.........	0,444	1,4090	1,9561	0,227
Protochlorure de phosphore...	0,651	1,5080	2,8974	0,225

Désignation des substances.	Pouvoir rotatoire magnétique R.	Indice de réfraction n.	$n^2(n^2-1)$.	Rapport $\frac{R}{n^2(n^2-1)}$.
Phosphore fondu (33 degrés)..	3,120	2,0740 (1)	14,1558	0,220
Sulfure de carbone..........	1,000	1,6249	4,3296	0,231
Chlorure d'arsenic...........	1,000	1,6006	3,9936	0,250
Dissolution concentrée d'azotate d'argent.............	0,424	1,4580	2,3932	0,177
Dissolution concentrée d'azotate de bismuth (excès d'acide azotique)............	0,452	1,4590	2,4003	0,187
Eau distillée.................	0,308	1,3340	1,3874	0,222
Dissolution conc. de potasse..	0,464	1,4230	2,0753	0,223
Dissolution conc. de sous-acétate de plomb...........	0,375	1,3670	1,6233	0,231
Dissolution conc. de chlorure de magnésium............	0,519	1,4300	2,1367	0,243
Dissolution concentrée d'acide chlorhydrique............	0,490	1,4071	1,9401	0,252
Dissolution de protochlorure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique étendu......	0,660 1,435	1,4550 1,6959	2,3647 5,3957	0,279 0,266
Dissolution de beurre d'antimoine du commerce (excès d'acide chlorhydrique).....	0,703	1,4600	2,4121	0,291
Perchlorure d'antimoine......	1,656	1,5910	3,8762	0,427
Dissolution de chlorure de bismuth dans HCl...........	1,205	1,5640	3,5369	0,346
Dissolution conc. d'iodure de potassium.................	0,801	1,4482	2,2972	0,349
Bichlorure d'étain...........	1,035	1,5060	2,8758	0,359
Dissolution de protochlorure d'étain dans l'eau..........	1,125	1,5272	3,1074	0,362
Substances fondues.				
Borax......................	0,405	1,5010	2,8230	0,143
Borate de plomb, 1er échant...	1,405	1,7800	6,8704	0,204
» 2e échant...	1,439	1,7800	6,8704	0,209

(1) Indice d'après MM. Dale et Gladstone.

Désignation des substances.	Pouvoir rotatoire magnétique R.	Indice de réfraction n.	$n^2(n^2-1)$.	Rapport $\frac{R}{n^2(n^2-1)}$.
Verre n° 8, crown............	0,481	1,5260	3,0916	0,155
Verre n° 6, flint...............	0,771	1,5790	3,7220	0,207
Verre n° 7, flint..............	0,987	1,6140	4,1810	0,234
Flint lourd n° 1..............	1,360	1,7200	5,8310	0,233
Flint lourd n° 2.............	1,533	1,7650	6,5360	0,234

Corps cristallisés monoréfringents.

Silvine (chlorure de potassium)	0,672	1,4830	2,6376	0,255
Sel gemme....................	0,843	1,5430	3,2874	0,256
Blende......................	5,295	2,3690 (1)	25,8836	0,204
Spath fluor blanc, 1er échant..	0,207	1,4332	2,1634	0,095
» 2e échant..	0,234	1,4332	2,1634	0,108
Spinelle (coloré par le chrome).	0,496	1,7150	5,7085	0,087
Diamant (échant. octaédrique).	0,301	2,4200	28,4410	0,010

LUMIÈRE ROUGE.

Raie rouge du lithium (raie B pour le sélénium).

Sulfure de carbone..........	1,000	1,6120 Li	4,1516	0,240
Oxydule de cuivre cristallisé, (ziguéline)................	14,060	2,8490 (2) Li	57,7656	0,241
Bromure de soufre...........	1,942	1,7630 Li	6,2722	0,312
Brome.......................	1,960	1,6160 Li	4,2084	0,465
Chlorure de sélénium........	2,408	1,8070 Li	7,2966	0,330
Sélénium....................	10,960	2,6550 B	42,6398	0,255

On remarquera d'abord que, pour tous les corps diamagnétiques étudiés, le rapport $\frac{R}{n^2(n^2-1)}$ ne varie que de 0,11 à 0,46, c'est-à-dire de 1 à 4, tandis que les rotations magnétiques sont comprises entre 0,2 et 14,06, c'est-à-dire entre 1 et 70.

On voit, en outre, que des corps, dont les rotations magnétiques, la nature chimique et les indices de réfraction

(1) Indice d'après M. Fizeau.
(2) Indice d'après M. Fizeau.

sont très-différents, peuvent donner sensiblement le même nombre pour la valeur du rapport $\frac{R}{n^2(n^2-1)}$. Ainsi l'on a

Substances.	R.	$\frac{R}{n^2(n^2-1)}$.
Eau..................	0,308	0,22
Sulfure de carbone....	1,000	0,23
Phosphore...........	3,120	0,22
Blende..............	5,295	0,20
Sélénium.............	10,960	0,25
Oxydule de cuivre.....	14,060	0,24

On peut donc dire, d'une manière générale, que pour les corps diamagnétiques le quotient du pouvoir rotatoire magnétique R par le produit $n^2(n^2-1)$ est un nombre qui varie peu si on le compare à ceux qui représentent les rotations magnétiques.

En comparant entre elles les substances pour lesquelles ce rapport est le même, on reconnaît cet autre fait non moins important, que les corps d'un même groupe sont des composés de mêmes substances chimiques, ou appartiennent à la même famille.

Ainsi les acides très-oxygénés, tels que l'acide azotique et l'acide sulfurique, donnent des nombres très-petits voisins de 0,11.

Les alcools, le protochlorure de carbone, le chloroforme des nombres voisins de 0,16.

Les composés du soufre s'écartent peu de 0,188.

Les composés du chlore, du phosphore donnent à peu près 0,22.

Le brome se remarque par la grandeur du quotient $\frac{R}{n^2(n^2-1)}$; ce caractère se retrouve dans les bromures et est encore exagéré dans les iodures.

Les composés d'étain, d'antimoine, de bismuth donnent

pour $\frac{R}{n^2(n^2-1)}$ des nombres très-grands relativement aux précédents; et communiquent ce caractère à leurs dissolutions.

Pour les dissolutions, le rapport $\frac{R}{n^2(n^2-1)}$ est intermédiaire entre celui du dissolvant et celui qui correspondrait au corps dissous ; il est d'autant plus près de ce dernier que la dissolution est plus concentrée.

On voit donc que le quotient $\frac{R}{n^2(n^2-1)}$ est un nombre qui caractérise la nature chimique de la substance étudiée, et son intervention propre dans le phénomène de la rotation du plan de polarisation de la lumière sous l'influence magnétique.

Ce nombre est grand pour les corps les plus diamagnétiques, le bismuth et l'antimoine, et il devient d'autant plus petit que les corps sont moins diamagnétiques et renferment plus d'oxygène, comme les alcools et les acides très-oxygénés. Dans ces combinaisons l'oxygène se comporte comme corps magnétique.

La grandeur du nombre trouvé pour le brome et pour le bromure de soufre nous a conduit à mesurer le magnétisme spécifique du brome ; il a été trouvé égal à — 46,6, le magnétisme spécifique de l'eau étant — 10 à volume égal. Ce corps est donc très-diamagnétique.

Nous avons également déterminé le magnétisme spécifique à volume égal de quelques autres substances. Les résultats sont renfermés dans le tableau suivant :

Magnetisme spécifique à volume égal.

Alcool	— 8,06
Bichlorure de titane	— 8,55
Eau	— 10,00
Sulfure de carbone	— 10,70

Iode....................	— 40,90
Brome..................	— 46,60
Bismuth................	— 220,06

Le signe — indique que ces corps sont diamagnétiques.

La rotation magnétique des corps est liée, comme on le voit, à leur indice de réfraction et à une autre fonction qui varie avec le magnétisme spécifique des corps. Pour les corps très-magnétiques, si les indices de réfraction ne varient que dans des limites restreintes, les variations de la rotation correspondant au changement d'indice disparaissent devant les variations plus grandes liées au magnétisme spécifique. C'est ce qui arrive, par exemple, avec les dissolutions des sels de fer dans l'eau : l'action due au magnétisme propre des molécules du corps dissous est prépondérante pour renverser le sens de la rotation; aussi n'observe-t-on plus aucune relation apparente entre la rotation et l'indice de réfraction; nous étudierons plus loin avec détail les phénomènes que présentent ces dissolutions.

Dissolutions de perchlorure de fer dans l'eau (lumière jaune D).

Désignation des substances.	Pouvoir rotatoire magnétique R.	Indice de réfraction n.	$n^2(n^2-1)$.	Rapport $\frac{R}{n^2(n^2-1)}$.
Dissolution 0,60.........	—4,800	1,5605	3 4888	—1,376
» 0,50.........	—2,700	1,5183	2,0087	—0,897
» 0,33.........	—0,823	1,4382	2,2080	—0,372
» $\frac{1}{2}$ de 0,33.........	—0,036	1,3853	1,7635	—0,020
» $\frac{1}{4}$ »	+0,191	1,3594	1,5645	+0,122
» $\frac{1}{8}$ »	+0,267	1,3466	1,4705	+0,181
» $\frac{1}{16}$ »	+0,288	1,3403	1,4286	+0,202
Eau distillée	+0,308	1,3340	1,3874	+0,222

Un certain nombre de corps cristallisés, tels que le spath-fluor, le rubis-spinelle, le diamant, s'écartent absolument de la loi générale et ont une rotation très-petite relativement à leur indice de réfraction.

Cette exception ne peut s'expliquer jusqu'ici que par un état particulier des substances cristallisées, qui les rend rebelles à l'action du magnétisme. C'est un fait général d'observation qui s'étend aux cristaux biréfringents et à certains cristaux monoréfringents.

La blende, l'oxydule de cuivre, la silvine, le sel gemme, semblent rentrer dans la loi commune. Nous verrons cependant que la rotation magnétique, obtenue par des mesures directes avec le sel gemme et la silvine cristallisés, est moindre que la rotation magnétique déduite de l'étude des dissolutions de ces sels.

On sait que M. Verdet, à la suite d'une série de déterminations que nous croyons utile de rappeler, avait été conduit à ne pas reconnaître de relation entre l'indice de réfraction et le pouvoir rotatoire magnétique des corps. M. Verdet avait choisi des dissolutions dans l'eau de sels de natures diverses. Les indices, dont il voulait étudier l'influence, étaient peu supérieurs à celui de l'eau, et l'action propre de la nature chimique des sels venait masquer la relation qu'il cherchait à discerner. Nous empruntons aux *Annales de Chimie et de Physique* (3[e] série, t. LII, p. 139) le tableau même publié par M. Verdet; seulement, au lieu de classer les substances d'après leur indice de réfraction, nous avons placé à côté l'une de l'autre les dissolutions d'un même sel. Pour comparer les résultats à ceux qui précèdent, les rotations ont été rapportées au sulfure de carbone, en admettant pour la rotation de l'eau 0,308 et en multipliant par ce nombre les nombres donnés par M. Verdet.

Rotations magnétiques de plusieurs dissolutions (lumière jaune) *d'après M. Verdet* (1).

Désignation des substances.	Pouvoir rotatoire magnétique R.	Indice de réfraction n.	$n^2(n^2-1)$.	Rapport $\frac{R}{n^2(n^2-1)}$.
Chlorure de carbone C^2Cl^4....	0,389	1,466	2,4699	0,157
Dissolution de borate de soude.	0,308	1,341	1,4356	0,215
Dissolution de nitrate de plomb.	0,308	1,355	1,5349	0,201
Dissolutions de protochlorure d'étain..................	0,427	1,364	1,6010	0,267
	0,470	1,378	1,7069	0,275
	0,630	1,424	2,0842	0,302
Dissolutions de chlorure de zinc.	0,424	1,368	1,6307	0,260
	0,477	1,394	1,8328	0,260
Dissolution de nitrate d'ammoniaque....................	0,287	1,448	2,2975	0,125
Dissolutions de sel ammoniac..	0,374	1,359	1,5637	0,239
	0,434	1,370	1,6459	0,264
Dissolutions de carbonate de potasse..................	0,332	1,355	1,5349	0,216
	0,344	1,371	1,6495	0,208
Dissolutions de chlorure de calcium.....................	0,343	1,354	1,5277	0,225
	0,389	1,372	1,6532	0,235
Dissolution de chlorure de magnésium..................	0,347	1,357	1,5493	0,224

Le rapport $\frac{R}{n^2(n^2-1)}$ varie d'une dissolution à l'autre, mais, pour les dissolutions d'un même sel, on a des nombres très-voisins les uns des autres, qui croissent à mesure que la proportion de sel augmente dans la dissolution. Ces résultats sont conformes à ceux que nous avons indiqués plus haut.

En résumé, la rotation du plan de polarisation d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée, traversant l'unité d'épaisseur d'une substance, est proportionnelle à la fonction $n^2(n^2-1)$ de l'indice de réfraction correspondant, et à une fonction, encore inconnue, du magnétisme et diamagnétisme des corps. Les molécules interviennent

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 139.

dans le phénomène par une action propre, magnétique et chimique ; nous verrons dans la suite de ce travail comment on peut se rendre compte de cette intervention.

CHAPITRE V.

POUVOIRS ROTATOIRES MAGNÉTIQUES DES CORPS EN DISSOLUTION.

Un grand nombre de corps et particulièrement les sels des métaux magnétiques ne se prêtent aux observations optiques qu'en dissolution dans l'eau ou d'autres liquides.

Avant d'aborder l'étude des corps magnétiques, qui présentent, comme on le verra plus loin, des phénomènes remarquables, nous avons jugé nécessaire d'étudier les dissolutions de quelques sels diamagnétiques.

M. Verdet a posé en principe que la rotation magnétique de la dissolution d'un sel anhydre est la somme algébrique de la rotation produite par le dissolvant et de la rotation produite par le sel anhydre, et il en a conclu que cette dernière rotation devait être proportionnelle au poids du sel dissous ; en d'autres termes, il a admis que le pouvoir rotatoire magnétique de l'unité de poids d'un sel est constant, quelle que soit la concentration de la dissolution.

Nous verrons dans le Chapitre suivant que les dissolutions magnétiques conduisent à des pouvoirs rotatoires moléculaires variables avec la concentration. Les dissolutions peu magnétiques ou diamagnétiques semblent au contraire se comporter à peu près comme l'a supposé M. Verdet.

On peut se demander si la variation de l'indice de réfraction, dont nous avons démontré l'influence, peut venir troubler la détermination des pouvoirs rotatoires magnétiques moléculaires, déduits des dissolutions différemment concentrées d'un même sel ; les indices de ces dissolutions peuvent en effet varier assez notablement.

On remarquera que l'on mesure ici un phénomène moléculaire, que chaque molécule peut être considérée comme apportant avec elle son indice propre, puisque l'indice de la dissolution augmente proportionnellement au poids du sel contenu dans un même volume, c'est-à-dire proportionnellement à la quantité de matière dissoute. Dès lors, dans la détermination des pouvoirs rotatoires moléculaires, il n'y a qu'un seul indice de réfraction à considérer, un indice moléculaire qui reste le même pour un même corps, quels que soient les indices de ses dissolutions plus ou moins concentrées. Il n'y a donc pas à tenir compte des indices de réfraction dans les observations qui vont suivre.

1° *Corps diamagnétiques.*

Sans nous proposer de vérifier d'une manière générale le principe exposé plus haut, nous avons cherché à reconnaître, par quelques exemples convenablement choisis, si avec un même corps diamagnétique il n'y avait pas des variations considérables du pouvoir rotatoire moléculaire, comme cela arrive avec les corps magnétiques.

Dans ces déterminations comme dans celles qui suivent, les densités ont été prises par la méthode du flacon.

On peut se rendre compte, de la manière suivante, du nombre des chiffres sur lesquels on peut compter dans l'expression des pouvoirs moléculaires.

Soient ρ la rotation moléculaire d'un corps dissous, celle de l'eau étant l'unité, p le poids de ce corps dans la dissolution, p' le poids de l'eau. On a, d'après M. Verdet, en désignant par R la rotation de la dissolution,

$$p\rho + p' = \mathrm{R}.$$

Si l'on suppose que l'on ne commet aucune erreur appréciable sur les poids p et p' (ces poids étant déterminés plus

exactement que la rotation R), l'erreur que l'on pourra commettre sur ρ par suite de la mesure plus ou moins exacte de R sera

$$d\rho = \frac{dR}{p},$$

expression qui pour une même erreur dR sera d'autant plus grande que p sera plus petit, c'est-à-dire que la dissolution sera plus étendue.

Nous avons calculé pour un grand nombre de déterminations les erreurs maximum que l'on pouvait commettre sur le pouvoir rotatoire magnétique moléculaire dans chaque cas. Dans ce calcul on a tenu compte de la divergence plus ou moins grande des mesures directes. Ces nombres sont inscrits en regard de l'observation à laquelle ils se rapportent.

On remarquera que, la précision dans les mesures restant la même, les erreurs sur les pouvoirs rotatoires moléculaires peuvent être relativement grandes.

Les tableaux ci-joints donnent les résultats obtenus avec plusieurs substances. Quelques-unes ont été simplement dissoutes dans l'eau. Pour d'autres sels il a fallu employer comme dissolvant la dissolution concentrée d'acide chlorhydrique du commerce.

TABLEAU N° 3. — *Substances en dissolution*

(les pouvoirs rotatoires sont rapportés à celui de l'eau pris pour unité).

Numéros des dissolutions.	Densités des dissolutions.	Poids du sel dans l'unité de volume.	Poids de l'eau dans l'unité de volume.	Rotation observée.	Rotation magnétique rapportée à celle de l'eau.	Rotation due au sel.	Pouvoir rotatoire moléculaire.	Erreur maximum.
				Dissolution de chlorure de sodium dans l'eau (lumière jaune D).				
1	1,2052	0,316	0,8892	4°.53'	1,385	0,496	1,577	0,06
1/2	1,1058	0,158	0,9478	4.13	1,195	0,238	1,500	0,12
1/4	1,0546	0,079	0,9756	3.56,8	1,112	0,137	1,721	0,18
				Dissolution de chlorure de potassium dans l'eau (lumière jaune D).				
1	1,600	0,264	0,8957	4.30	1,2558	0,360	1,360	0,12
				Dissolution d'iodure de potassium dans l'eau (lumière jaune D).				
1	1,6743	0,964	0,7096	9.32	2,600	1,891	1,96	0,012
1/2	1,3398	0,482	0,8575	6.39	1,822	0,964	1,99	"
1/4	1,1705	0,241	0,9294	5. 6	1,403	0,474	1,97	"
1/8	1,0871	0,120	0,9666	5.24	1,216	0,250	2,08	0,12
				Dissolution de bichlorure de cuivre dans l'eau (lumière verte).				
1	1,5158	0,6408	0,8749	3°.44'.45"	1,704	0,829	1,293	"
1/2	1,2789	0,3204	0,9585	3. 9.45	1,432	0,473	1,473	"
1/4	1,1330	0,1602	0,9728	2.39.30	1,204	0,232	1,443	"

TABLEAU N° 3 (suite).

Dissolution concentrée d'acide chlorhydrique dans l'eau (lumière jaune D).

Densité.	Poids de HCl dans l'unité de volume.	Poids d'eau dans l'unité de volume.	Rotation moyenne observée.	Pouvoir rotatoire magnétique rapporté à l'eau.	Rotation due à HCl.	Pouvoir rotatoire moléculaire.	Erreur maximum.
1,1630	0,380	0,783	3°36′	1,600	0,817	2,15	0,005

Dissolution de protochlorure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique (lumière jaune D).

Numéros des dissolutions.	Densités.	Poids du sel dans l'unité de volume.	Poids d'acide chlorhydrique dans l'unité de volume.	Rotation observée.	Rotation rapportée à l'acide chlorhydrique.	Rotation du sel par rapport à HCl.	Pouvoir rotatoire moléculaire rapporté à HCl.	Pouvoir rotatoire moléculaire rapporté à l'eau.	Erreur maximum sur le pouvoir rotatoire rapporté à l'eau.
1	2,4755	2,1611	0,3144	16°17′	2,929	2,615	1,210	1,936	0,027
$\frac{1}{2}$	1,8573	1,0805	0,7768	12	2,182	1,405	1,300	2,080	"
$\frac{1}{4}$	1,5195	0,5402	0,9793	9.10	1,688	0,709	1,312	2,099	"
$\frac{1}{8}$	1,3420	0,2701	1,0719	7.30	1,347	0,275	1,019	1,630	0,12

Dissolution de chlorure de bismuth dans l'acide chlorhydrique (lumière jaune D).

Numéros des dissolutions.	Densités.	Poids dans l'unité de volume de sel.	Poids dans l'unité de volume de HCl libre.	Poids dans l'unité de volume d'eau.	Rotation observée.	Pouvoir rotatoire rapporté à l'eau.	Rotation due à HCl.	Rotation due au sel.	Pouvoir rotatoire moléculaire rapporté à l'eau.	Erreur maximum.
1	2,0822	1,3204	0,1253	0,6365	13°54′	3,917	0,269	3,011	2,281	0,05
$\frac{1}{2}$	1,6550	0,6602	0,2634	0,7314	11.16	3,121	0,566	1,824	2,760	"
$\frac{1}{4}$	1,4156	0,3301	0,3238	0,7614	8.22	2,345	0,696	0,888	2,690	"

Le protochlorure d'antimoine et le chlorure de bismuth ont été dissous dans l'acide chlorhydrique concentré.

La dissolution concentrée d'acide chlorhydrique qui a servi à ces expériences a du reste été étudiée avec grand soin. Nous avons admis que l'on pouvait appliquer à ce corps le calcul des pouvoirs moléculaires et nous nous sommes servi du pouvoir rotatoire moléculaire de l'acide chlorhydrique ainsi déterminé, pour calculer les observations relatives au chlorure de bismuth. Les résultats semblent suffisamment concordants pour justifier le calcul.

Les tableaux précédents nous montrent que, pour les dissolutions des sels diamagnétiques, le pouvoir rotatoire magnétique moléculaire, déduit de dissolutions inégalement concentrées, est sensiblement constant, ou que ses variations sont plus petites que les limites des erreurs possibles dans nos expériences. Cependant, avec les sels de bismuth, le plus diamagnétique des métaux, il y a une tendance manifeste du pouvoir moléculaire à diminuer quand la concentration augmente. Comme ce fait serait l'inverse de ce que présentent les corps magnétiques, la question offre un intérêt spécial et demande à être reprise dans des conditions où l'on puisse mesurer des rotations plus grandes et obtenir les rapports avec plus d'exactitude. Nous nous sommes bornés à profiter ici de la disposition expérimentale faite en vue de l'étude spéciale des corps très-colorés, que l'on ne peut observer que sous une petite épaisseur; nous citerons, en particulier, les sels de fer qui font l'objet du Chapitre suivant.

On peut observer que les pouvoirs rotatoires magnétiques moléculaires du chlorure de sodium et de potassium sont notablement plus grands que ceux qui se déduiraient des observations faites sur les mêmes corps cristallisés. Ainsi nous avons trouvé que les pouvoirs rotatoires magnétiques de ces corps, par rapport au sulfure de carbone, étaient 0,843 avec le sel gemme, et 0,672 avec le

chlorure de potassium, nombres qui, rapportés à l'eau, donneraient 2,737 pour le sel gemme et 2,182 pour le chlorure de potassium. En divisant ces nombres par la densité on doit avoir le pouvoir rotatoire moléculaire : Or on trouve :

NaCl... $\frac{2,737}{2,26} = 1,21$, au lieu de 1,57 donné par les dissolutions.

KCl... $\frac{2,182}{1,84} = 1,18$, au lieu de 1,36 donné par les dissolutions.

Ces divergences ont déjà été signalées dans le Chapitre précédent comme montrant que l'état cristallin peut modifier l'action du magnétisme dans la manifestation du phénomène qui nous occupe.

CHAPITRE VI.

DE LA POLARISATION ROTATOIRE MAGNÉTIQUE DANS LES CORPS MAGNÉTIQUES.

Les corps magnétiques, à part quelques exceptions, présentent, comme on le sait, la propriété remarquable de dévier le plan de polarisation de la lumière à l'inverse des corps diamagnétiques.

Nous appellerons, comme on le fait souvent, *rotations négatives* les rotations magnétiques inverses, et *rotations positives* les rotations magnétiques de même sens que celles de l'eau et du sulfure de carbone.

Les rotations négatives les plus grandes sont données par les composés de fer, et particulièrement par les chlorures de fer, que l'on ne peut étudier qu'en dissolution dans l'eau ou dans un autre dissolvant.

En appliquant à ces dissolutions le calcul des pouvoirs rotatoires moléculaires, on est conduit à des nombres essentiellement variables avec la concentration des dissolutions. Nous avons reconnu que la rotation négative augmente beaucoup plus vite que le poids de sel contenu dans l'unité

de volume. Ce fait pouvait faire supposer que les hypothèses sur lesquelles est fondé le calcul des pouvoirs rotatoires moléculaires ne sont plus applicables à ces corps.

Nous ne pensons pas que ce soit la raison des divergences obtenues, et nous avons encore admis que dans ces dissolutions il y avait indépendance entre la rotation due à l'eau et la rotation due au sel dissous. Nous discuterons plus loin les raisons qui nous ont conduit à adopter cette manière de voir, et nous commencerons par donner les résultats des expériences.

Expériences sur le protochlorure de fer en dissolution dans l'eau.

Les nombres qui suivent sont relatifs à des dissolutions dans l'eau de protochlorure de fer cristallisé. La dissolution la plus concentrée a été préparée il y a environ trente ans, et a servi à mon père dans ses recherches sur le magnétisme, sous la désignation de protochlorure de fer n° 2. Elle a, du reste, été analysée de nouveau; sa densité a été trouvée la même. Les autres dissolutions ont été obtenues en étendant la précédente d'un volume d'eau déterminé, de façon à doubler chaque fois le volume primitif. Les rotations se rapportent à la double raie jaune D, et ont été prises par rapport à celle de l'eau.

Dissolutions de protochlorure de fer dans l'eau.

N^{os}	DENSITÉS des dissolutions.	POIDS du sel dans l'unité de volume.	POIDS de l'eau dans l'unité de volume.	ROTATION de la dissolution.	ROTATION du sel anhydre.	POUVOIR rotatoire moléculaire.
1	1,4331	0,5283	0,9048	+0,195	−0,709	−1,343
$\frac{1}{2}$	1,2141	0,2641	0,9500	+0,765	−0,185	−0,701
$\frac{1}{4}$	1,1093	0,1320	0,9773	+0,908	−0,069	−0,528
$\frac{1}{8}$	1,0548	0,0660	0,9888	+0,954	−0,034	−0,521

On voit que le pouvoir rotatoire moléculaire, d'abord sensiblement constant pour les dissolutions étendues, croît rapidement avec la concentration.

Expériences sur les dissolutions de perchlorure de fer dans l'eau.

L'étude des dissolutions de perchlorure de fer dans l'eau présente plusieurs difficultés : on sait que le perchlorure de fer au contact de l'eau ne donne pas une simple dissolution ; le dégagement de chaleur qui se fait au moment de la dissolution est l'indice assuré d'une réaction chimique plus ou moins complexe, et il était à craindre que cette action vînt troubler les résultats obtenus. Des difficultés d'un autre ordre se sont rencontrées en opérant avec des dissolutions très-concontrées, soit pour les empêcher de cristalliser, soit pour les avoir assez transparentes et faire des mesures suffisamment précises.

Dans ce qui va suivre nous désignerons les dissolutions concentrées par la proportion de sel anhydre contenue dans l'unité de poids de la dissolution. Ainsi, la dissolution désignée par 0,33 renferme 33 pour 100 de perchlorure de fer anhydre; la dissolution $\frac{1}{2}$ de 0,33 en renferme 16,5 pour 100, etc.

La dissolution 0,33 et les dissolutions plus concentrées ont été préparées en mettant dans un poids d'eau déterminé un poids connu de perchlorure de fer anhydre cristallisé, et en filtrant rapidement la dissolution pour enlever la très-petite quantité de matière qui pouvait rester en suspension. Les quatre dernières dissolutions ont été préparées en étendant d'eau la dissolution 0,33.

On a préparé, en outre, plusieurs dissolutions sans élévation de température en laissant un poids connu de perchlorure de fer anhydre cristallisé s'hydrater lentement au contact de l'air humide. Ces dissolutions nous ont donné les mêmes résultats que les précédentes.

Les dissolutions les plus étendues sont faciles à étudier et à comparer à l'eau distillée; elles ont été prises sous une épaisseur de 25 millimètres, et l'on a mesuré la rotation du plan de polarisation de la lumière jaune de la flamme du sodium. Les dissolutions 0,5 et 0,6 ne peuvent plus être observées avec la lumière jaune que sous 10 millimètres d'épaisseur et même la dissolution 0,6 ne laisse passer que très-peu de lumière.

Quant aux dissolutions très-concentrées, on ne peut plus les étudier que sous 2 millimètres d'épaisseur.

Les dissolutions les moins concentrées ont donné les résultats suivants :

Dissolutions de perchlorure de fer dans l'eau
(lumière jaune, raie D).

DÉSIGNATION des dissolutions.	DENSITÉS des dissolutions.	POIDS du sel dans l'unité de volume.	POIDS de l'eau dans l'unité de volume.	ROTATION de la dissolution.	ROTATION du sel anhydre.	POUVOIR rotatoire moléculaire.
0,60	1,6933	1,0247	0,6686	—15,584	—16,252	—15,869
0,50	1,5315	0,7657	0,7658	— 8,768	— 9,533	—12,446
0,33	1,3230	0,4410	0,8820	— 2,674	— 3,556	— 8,059
$\frac{1}{2}$ de 0,33	1,1681	0,2205	0,9476	— 0,116	— 1,063	— 4,822
$\frac{1}{4}$ id.	1,0864	0,1102	0,9762	+ 0,621	— 0,355	— 3,215
$\frac{1}{8}$ id.	1,0445	0,0551	0,9894	+ 0,869	— 0,120	— 2,177
$\frac{1}{16}$ id.	1,0232	0,0275	0,9957	+ 0,936	— 0,0597	— 2,153
Eau	"	"	"	+ 1,000	"	"

On constate dans ce tableau une variation régulière et très-considérable du pouvoir rotatoire magnétique moléculaire du perchlorure de fer. Lorsque les dissolutions sont très-étendues, le pouvoir rotatoire moléculaire est sensiblement constant, puis il augmente rapidement avec la concentration. Pous s'assurer de la régularité de

marche du phénomène on peut construire des courbes en prenant pour abscisses les poids de sel anhydre, et pour



Fig. 3.

ordonnées les rotations du sel, les densités des dissolutions et les indices de réfraction. Ces courbes dans toute l'éten-

due du tableau précédent ont des allures parfaitement régulières.

Il importait d'étendre ces observations à des dissolutions encore plus concentrées.

On a préparé des dissolutions en mélangeant 12 grammes de perchlorure de fer anhydre cristallisé et successivement 8 grammes, 5 grammes, 4 grammes et 3 grammes d'eau, ce qui a donné les dissolutions

$$\frac{12}{20}=0,6,\ \frac{12}{17}=0,7058,\ \frac{12}{16}=0,75,\ \frac{12}{15}=0,8.$$

Lorsque le perchlorure de fer est en présence de l'eau, il s'y dissout et la température s'élève considérablement.

La dissolution 0,6 reste assez longtemps liquide à la température ordinaire par un effet de sursaturation, et lorsque cette dissolution cristallise, elle se prend en une masse jaune clair, semblable aux cristaux de perchlorure de fer hydraté que l'on obtient en exposant quelques instants à l'air du perchlorure anhydre. En chauffant cette masse à 30 degrés environ, on obtient de nouveau la dissolution parfaitement limpide.

La dissolution 0,706 se conserve moins facilement à l'état liquide, et l'on est obligé de maintenir sa température environ à 30 ou 35 degrés. Quand elle cristallise, elle se prend en une masse brune. Les dissolutions 0,75 et 0,80 ne diffèrent de la précédente que par la difficulté encore plus grande à les maintenir liquides sans les chauffer. La dissolution 0,8 ne reste liquide qu'au-dessus de 50 à 60 degrés. Par refroidissement ces dissolutions cristallisent en une masse brune qui, pour la dissolution 0,8, présente un éclat brillant comparable à celui des petits cristaux de perchlorure anhydre.

On peut, sous une épaisseur de 2 millimètres, voir la lumière jaune à travers les dissolutions 0,6, 0,70 et 0,75; mais la dissolution 0,8 ne nous a permis d'étu-

dier que la lumière rouge. La lumière jaune était toujours la lumière correspondant à la raie D du sodium; la lumière rouge, pour être assez vive, était fournie par un appareil à gaz oxhydrique devant lequel on interposait un verre rouge très-foncé.

On a mesuré les indices des diverses dissolutions pour la lumière transmise par ce verre rouge et, comme comparaison, les indices de réfraction des mêmes corps pour la raie rouge du lithium. En examinant au spectroscope la lumière transmise par le verre rouge, on voit que l'intensité maximum correspond à une réfrangibilité un peu plus grande que celle de la raie rouge du lithium.

Désignation des dissolutions.	Indices pour la raie D n_D	Indices pour la lumière du verre rouge n_V	Indices pour la raie rouge du lithium n_{Li}
0,75	1,6163	1,6049	1,6011
0,7058	1,5964	1,5860	1,5823
0,60	1,5605	1,5529	1,5493
0,33	1,4382	1,4348	1,4332

Les nombres des tableaux suivants sont rapportés à la rotation du sulfure de carbone pour la même lumière étudiée. Ils ont été rapportés ensuite à la rotation de l'eau en les multipliant par le nombre 0,308 pour la lumière jaune.

Dissolutions concentrées de perchlorure de fer.

DÉSIGNATION des dissolutions.	DENSITÉS des dissolutions.	POIDS dans l'unité de volume		ROTATION des dissolutions rapportée		ROTATION du sel anhydre rapportée à l'eau.	POUVOIR rotatoire moléculaire rapporté à l'eau.
		de sel anhydre.	d'eau.	au sulfure de carbone.	à l'eau.		
			1° *Lumière transmise par un verre rouge.*				
0,80	1,9785	1,5828	0,3957	−6,11(?)	−20,92(?)	−21,31(?)	−13,48(?)
0,75	1,8301	1,3561	0,4740	−5,40	−18,15	−18,62	−13,73
0,7058	1,7847	1,2596	0,5251	−4,95	−16,95	−17,47	−13,88
0,605	1,6933	1,0247	0,6686	−4,09	−14,00	−14,67	−14,32
0,33	1,3230	0,4410	0,8820	−0,696	− 2,383	− 3,165	− 7,177
			2° *Lumière jaune correspondant à la raie* D.				
0,80	1,9785	1,5828	0,3957	−7,22*(?)	−23,11*(?)	−23,50(?)	−14,21*(?)
0,75	1,8301	1,3561	0,4740	−6,38(?)	−21,04(?)	−21,51(?)	−15,86(?)
0,7058	1,7847	1,2596	0,5251	−5,873	−19,07	−19,59	−15,56
0,605	1,6933	1,0247	0,6686	−4,800	−15,584	−16,252	−15,869
0,33	1,3230	0,4410	0,8820	−0,823	− 2,674	− 3,556	− 8,059

(*) Ces nombres ont été calculés en supposant que la dispersion était la même qu'avec la dissolution précédente.

Les conditions où l'on était obligé de se placer pour observer venaient apporter, comme on l'a vu, des perburbations inévitables à la précision des mesures. Cependant nous avons obtenu plusieurs séries de mesures suffisamment concordantes pour permettre de déduire des tableaux que nous venons de donner les conclusions qui vont suivre.

Nous ferons d'abord remarquer la divergence très-grande que présentent les nombres déterminés avec la lumière jaune et la lumière rouge. Ce fait correspond à une dispersion considérable des plans de polarisation des différents rayons lumineux. Les rapports de la rotation de la

lumière rouge à celle de la lumière jaune sont en effet :

Sulfure de carbone............	»	0,790 (environ)
Dissolution de perchlorure de fer.	0,33	0,661
»	0,60	0,662
»	0,7058	0,676
»	0,75	0,678

Nous reviendrons, dans le Chapitre suivant, sur ce phénomène.

Si l'on compare entre eux tous les résultats obtenus avec les dissolutions de perchlorure de fer, par exemple en construisant, comme on l'a indiqué plus haut, les courbes des rotations des pouvoirs rotatoires moléculaires et des densités, on observe que ces courbes sont régulières depuis les dissolutions les plus étendues jusqu'à la dissolution 0,6, et qu'au delà elles présentent toutes un coude plus ou moins brusque (*fig.* 3, p. 55). A ce coude correspond un changement de méthode d'observation : les liquides ne sont plus pris que sous 2 millimètres d'épaisseur, au lieu de 25 millimètres ; les rotations sont encore assez grandes pour permettre d'avoir les rapports avec une grande précision, mais les visées sont plus ou moins incertaines par suite de la faible intensité de la lumière transmise que l'on éteint presque complétement.

La rotation magnétique de 2 millimètres de sulfure de carbone étant trop faible pour être évaluée avec précision, les rotations des dissolutions concentrées ont été comparées les unes aux autres et rapportées ensuite aux unités adoptées, le sulfure de carbone ou l'eau, au moyen d'observations faites sur les dissolutions 0,6 et 0,33 sous 1 centimètre et 25 millimètres d'épaisseur.

Ajoutons encore que l'on est obligé de chauffer beaucoup les dissolutions 0,75 et 0,8, et l'on ne peut pas répondre qu'il n'y ait pas alors décomposition partielle du perchlorure de fer.

En exceptant les trois dernières dissolutions, on voit que les résultats sont d'une régularité remarquable. Pour les dissolutions très-étendues, le rapport de la rotation négative due au sel au poids de ce sel contenu dans l'unité de volume de la dissolution, est sensiblement constant, et l'on a tout lieu d'admettre que ce rapport mesure le pouvoir rotatoire moléculaire du perchlorure de fer. Puis, lorsque la dissolution devient de plus en plus concentrée, lorsque les particules actives se rapprochent, le pouvoir rotatoire moléculaire augmente très-vite.

L'accroissement est à peu près proportionnel au poids du sel, et si l'on désigne par p ce poids, par R la rotation magnétique, et par a et b deux constantes, le pouvoir moléculaire peut se représenter approximativement par l'expression

$$\frac{R}{p} = a + bp, \tag{1}$$

et par suite la rotation de perchlorure de fer par

$$R = ap + bp^2. \tag{2}$$

Les formules (1) et (2) sont les équations des courbes représentées *fig.* 3, p. 55. On peut du reste constater que la courbe des pouvoirs rotatoires moléculaires s'écarte peu d'une droite.

Les dissolutions de protochlorure de fer dans l'eau présentent la même variation dans leurs pouvoirs moléculaires, comme on l'a vu p. 52.

Ainsi l'expérience montre que pour les chlorures de fer le pouvoir rotatoire moléculaire, déduit de dissolutions différemment concentrées, n'est pas constant, contrairement à ce qui semble avoir lieu avec les corps diamagnétiques.

On sait que le pouvoir rotatoire moléculaire naturel de l'acide tartrique varie lorsque les dissolutions de ce sel sont de plus en plus étendues, et l'on admet que l'effet

peut être dû à des combinaisons en proportions variables du sel avec l'eau [1]; on pourrait avoir l'idée de faire ici une supposition analogue, et admettre, par exemple, que l'on a plusieurs combinaisons définies qui se mélangent en proportions variables. Une telle hypothèse ne nous paraît pas probable. Il existe bien plusieurs combinaisons du perchlorure de fer avec l'eau, mais jusqu'ici l'on n'en connaît qu'une seule pour le protochlorure de fer, et cependant ce corps se comporte comme le perchlorure. De plus, la supposition précédente exigerait que le pouvoir rotatoire moléculaire, d'abord constant à l'une des extrémités de la série des dissolutions, tendît également à l'autre vers une constante correspondant à la combinaison qui existerait en plus grande proportion dans la liqueur. Ce fait pourrait paraître à peu près vérifié par nos expériences; mais il faut observer que le pouvoir moléculaire, au lieu de tendre graduellement vers une constante, y arriverait brusquement, et même tendrait à diminuer. Les difficultés et les causes d'erreur qui entourent les observations relatives aux dissolutions les plus concentrées ne permettent pas, du reste, d'en déduire cette conséquence.

Il est très-remarquable, au contraire, de rapprocher les observations relatives aux chlorures de fer, d'une expérience faite autrefois par mon père [2].

Si l'on enferme dans un petit cylindre de papier des mélanges homogènes de fer en poudre et d'une poudre inerte, par exemple des mélanges de fer réduit par l'hydrogène et de résine, et que l'on soumette ces petits barreaux à l'action d'un aimant, on reconnaît que l'attraction est d'abord proportionnelle au poids de fer contenu dans le mélange; puis, lorsque le poids du fer dépasse une certaine proportion,

---

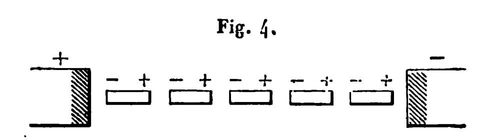
(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XXVIII, p. 351.

(2) BECQUEREL, *Traité complet du magnétisme,* Ch. II, p. 73

l'attraction magnétique croît très-vite, et est représentée par une fonction du carré du poids de fer, fonction analogue à celle que nous avons trouvée pour représenter les rotations négatives des chlorures de fer.

On peut expliquer ce fait en admettant que les parcelles de fer, qui deviennent par influence de petits aimants, réagissent les unes sur les autres de façon à augmenter le magnétisme propre qu'elles prendraient si elles étaient soumises isolément à l'action de l'aimant (*fig.* 4).

Fig. 4.



L'analogie complète entre ce phénomène et les résultats que nous observons conduit à supposer que la rotation négative du plan de polarisation de la lumière par les corps magnétiques est due à une action propre des molécules qui agissent sur la lumière polarisée comme autant de petits aimants inverses de l'aimant qui les influence. Cette hypothèse expliquerait comment, lorsque les molécules sont trop éloignées pour s'influencer mutuellement d'une façon sensible, la rotation moléculaire est constante, et comment cette rotation augmente lorsque, par suite de la concentration, les molécules se rapprochent de façon à pouvoir réagir l'une sur l'autre.

Des dissolutions de corps moins magnétiques que le fer, tels que des sels d'urane, conduisent à des pouvoirs moléculaires qui varient peu avec la concentration des dissolutions. On doit attribuer ce fait au faible magnétisme spécifique des sels d'urane (*voir* le tableau n° 5, p. 65).

On peut généraliser la conception précédente et admettre que le phénomène de la polarisation rotatoire magnétique est dû à une différence entre l'action magnétique exercée sur l'éther intermoléculaire des corps, et le magnétisme

développé dans les molécules ; suivant que l'une ou l'autre action prédomine, la rotation est positive ou négative. Ces considérations, que nous essayerons de préciser plus loin, ont l'avantage de relier entre eux très-simplement les phénomènes directs et inverses, et permettent en outre de se rendre compte des anomalies que présentent certains corps magnétiques.

Il ne faut pas d'abord chercher la preuve de notre hypothèse dans une proportionnalité des attractions ou répulsions magnétiques des corps aux rotations correspondantes de la lumière polarisée; car, si l'on suppose que les molécules réagissent les unes sur les autres, l'action de chaque molécule sur un point intérieur peut être augmentée, sans que l'attraction sur un point extérieur, relativement très-éloigné, soit augmentée dans la même proportion, cette attraction étant proportionnelle à la quantité du magnétisme non dissimulé par les molécules voisines.

En effet, si l'on mesure le magnétisme spécifique, à volume égal, des dissolutions de perchlorure de fer étudiées plus haut, on trouve que le magnétisme de ces dissolutions croît à peu près proportionnellement au poids de perchlorure de fer, alors que les rotations augmentent beaucoup plus vite.

TABLEAU N° 4.

		MAGNÉTISME SPÉCIFIQUE à volume égal M.	POIDS de perchlorure de fer anhydre P.	RAPPORT $\frac{M}{P}$.
Dissolutions de perchlorure de fer.	0,666...	1269,19	gr 3,108	408
	0,500...	923,59	2,125	434
	0,333...	509,99	1,120	454
	$\frac{1}{2}$ de 0,333...	250,30	0,560	447
Bichlorure de titane........		— 8,55	"	"
Eau......................		—10,00	"	"

Le bichlorure de titane est diamagnétique, et cependant il a un pouvoir rotatoire magnétique négatif, qui, rapporté au sulfure de carbone pour la lumière jaune D, est

$$-0,358.$$

M. Verdet a cité cette exception comme une preuve qu'il n'y avait aucune relation entre le magnétisme des corps et le sens de la rotation magnétique. Nous venons de voir qu'il importait de faire une distinction entre le magnétisme spécifique des corps, tel qu'il est défini par les attractions et répulsions magnétiques, et le magnétisme moléculaire qui peut se développer dans les molécules .Or onsait que le titane est magnétique ; il n'y aurait donc aucune invraisemblance à supposer que la molécule de titane exerce sur la lumière polarisée une action prépondérante, tandis que le chlore communique à la masse, au point de vue des actions extérieures, ses propriétés diamagnétiques.

Cette indépendance entre les diverses actions sur la lumière polarisée des corps simples qui forment une molécule complexe peut se déduire des expériences mêmes de M. Verdet, qui a montré que les sels de chrome étaient doués d'un pouvoir rotatoire magnétique négatif, et que, parmi ceux-ci, l'acide chromique et le bichromate de potasse étaient magnétiques, tandis que le chromate neutre était diamagnétique. Il en est de même pour les sels d'urane : leur rotation est négative ; les oxydes d'uranium sont magnétiques, tandis que le nitrate d'urane est diamagnétique.

TABLEAU N° 5.

N°s	DENSITÉS des dissolutions.	POIDS dans l'unité de volume du sel anhydre.	POIDS dans l'unité de volume de l'eau.	ROTATIONS des dissolutions rapportées à l'eau.	ROTATIONS du sel rapportées à l'eau.	POUVOIR rotatoire moléculaire.
			Dissolutions d'azotate d'urane dans l'eau.			
0	2,0267	1,2727	0,7540	+0,411	—0,343	—0,269
1	1,7640	0,9245	0,8395	+0,598	—0,241	—0,260
$\frac{1}{2}$	1,3865	0,4622	0,9243	+0,806	—0,118	—0,255
$\frac{1}{4}$	1,1963	0,2311	0,9652	+0,906	—0,058	—0,254
			Dissolutions de chlorure de nickel dans l'eau.			
1	1,4685	0,5311	0,9374	+2,082	+1,144	+2,15
$\frac{1}{2}$	1,2432	0,2655	0,9777	+1,510	+0,532	+2,00
$\frac{1}{4}$	1,1233	0,1327	0,9906	+1,248	+0,257	+1,94
$\frac{1}{8}$	1,0619	0,0663	0,9956	+1,124	+0,128	+1,94

En général, les composés de métaux magnétiques présentent un pouvoir rotatoire magnétique négatif; les sels de nickel, de cobalt et de manganèse font exception, ils sont doués d'un pouvoir rotatoire positif. Le manganèse donne des sels dont l'action change de sens avec la nature de la combinaison : les sels de protoxyde de manganèse ont un pouvoir rotatoire magnétique positif; les sels de peroxyde de manganèse sont trop colorés pour être étudiés, mais le cyanure double de manganèse et de potassium $K^3\,Mn^2\,Cy^6$ est doué d'un pouvoir rotatoire négatif.

On voit que, parmi les sels métalliques, les sels de peroxyde ont un pouvoir rotatoire magnétique négatif plus considérable que les sels de protoxyde; l'oxygène semble alors intervenir comme corps magnétique.

En ce qui concerne les sels de protoxyde de nickel et de cobalt, qui ont un magnétisme spécifique très-faible, il n'est pas étonnant de voir l'action des métalloïdes prédominer sur

celle du métal; il est très-possible que, s'il existait des sels de peroxyde de ces métaux, ces composés fussent doués d'un pouvoir rotatoire magnétique négatif.

En résumé, l'étude des composés des métaux magnétiques fait voir que la nature des corps intervient directement dans le phénomène de la rotation du plan de polarisation de la lumière sous l'influence magnétique, et que dans une molécule complexe il peut y avoir indépendance entre les effets produits par les divers éléments qui la composent.

Nous avons également signalé cette indépendance dans le cas de dissolutions ou de combinaisons avec l'eau, et nous en donnerons plus loin un exemple frappant en montrant comment une même dissolution de perchlorure de fer dans l'eau peut être en même temps positive pour les rayons rouges et négative pour les rayons jaunes et verts.

Si l'on rattache tous ces faits à ceux qui ont été exposés dans les Chapitres précédents, on peut conclure que la rotation du plan de polarisation de la lumière traversant un corps quelconque soumis à l'action d'un aimant est fonction du magnétisme qui se développe par influence dans les molécules de ce corps.

En étudiant avec une cuve de 2 millimètres d'épaisseur la dissolution 0,706 de perchlorure de fer dans l'eau, nous avons observé une fois que, pendant l'aimantation, il se formait dans le liquide deux plages symétriquement placées par rapport à la ligne des pôles de l'électro-aimant, et qui jouissaient de la propriété de faire tourner le plan de polarisation de la lumière, alors que l'aimantation de l'électro-aimant avait cessé. L'une de ces plages faisait tourner le plan de polarisation de la lumière jaune d'environ 48 minutes dans un sens, et la seconde de 48 minutes en sens contraire. Si l'on retournait la cuve, le sens des rotations était tel que la même plage déviait toujours

la lumière dans le même sens pour l'observateur. On avait donc tous les caractères de la polarisation rotatoire naturelle.

En regardant la cuve au jour, par transparence, ou en faisant réfléchir la lumière sur le liquide, on distinguait nettement les deux plages rendues brillantes par la lumière qu'elles diffusaient. Elles étaient disposées dans la cuve comme le montre la *fig.* 5.

Fig. 5.



Peut-être l'effet était-il dû à une précipitation et à une orientation de poussières cristallines en suspension dans le liquide. Ce qui semblerait le prouver, c'est d'abord l'aspect miroitant de ces plages vues par réflexion : puis, si on laissait reposer le liquide, le phénomène disparaissait au bout de quinze à vingt minutes, pour reparaître quand on replaçait la cuve entre les pôles de l'électro-aimant.

Le jour de cette observation, nous avons répété plusieurs fois l'expérience et nous avons fait des mesures très-nettes et assez concordantes pour constater le sens et à très-peu près l'égalité des deux rotations inverses. Depuis, nous avons essayé de reproduire ce phénomène sans pouvoir y parvenir.

CHAPITRE VII.

DE LA DISPERSION DES PLANS DE POLARISATION DES RAYONS DE DIVERSES COULEURS.

L'étude de la dispersion des plans de polarisation des rayons lumineux de diverses couleurs, traversant un même corps soumis à l'action du magnétisme, a une importance particulière. On voit, en effet, que la constitution chimique du corps étudié restant la même, et la longueur d'onde de la lumière étant la seule donnée qui varie, les effets observés doivent être intimement liés à la nature et au mode de propagation des vibrations lumineuses. Nous devions donc trouver dans ces phénomènes la confirmation des faits que nous avons exposés dans les Chapitres précédents.

L'action inégale exercée par les corps transparents soumis à l'action du magnétisme sur les rayons polarisés de diverses couleurs a été signalée par mon père en 1846 [1]. Voici en quels termes est présentée cette observation :

« ... Quand on observe la rotation (magnétique) d'une substance et que l'on tourne le prisme oculaire, on observe successivement une série de couleurs qui sont dues à l'ensemble des rayons qui n'ont pas été éteints par cette position du prisme, et après avoir passé le bleu on arrive à une teinte violet-indigo, que M. Biot a nommée *teinte de passage*.

» Cette teinte, par le moindre mouvement du prisme oculaire, à droite ou à gauche, passe au rouge ou au bleu, ce qui la rend facile à apercevoir; lorsqu'on l'a obtenue, et l'on ne se trompe pas d'un demi-degré sur sa valeur, on est sûr que l'angle dont on a tourné le prisme depuis sa

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVII, p. 442.

position primitive correspond à la rotation de la teinte complémentaire, ou du jaune moyen de la partie la plus lumineuse du spectre.

» Après avoir déterminé la rotation du verre pesant par suite de l'action du magnétisme, soit 16 degrés, on a préparé, d'après la méthode indiquée par M. Biot, un tube d'eau sucrée qui ait la même rotation que celle de ce verre. Si l'on place ce tube entre l'oculaire et l'électro-aimant et que l'on fasse passer le courant successivement dans les deux sens, le verre est influencé; on n'observe aucun effet lorsque les rotations sont inverses, mais on a une rotation double quand elles agissent dans le même sens. Dans le premier cas, on ne voit plus de couleur; dans le second, la rotation est de 32 degrés.

» Ces résultats montrent donc que l'effet produit par l'action du magnétisme est une rotation du plan de polarisation et que, pour les différents rayons simples, la loi est sensiblement la même que celle qui a été donnée par M. Biot pour le quartz, le sucre.... »

On voit ainsi comment une seule expérience avait permis de se rendre compte de la marche générale du phénomène, à une époque où les méthodes d'observation étaient loin d'être aussi perfectionnées qu'elles le sont aujourd'hui. Depuis ce travail, les expériences qui ont été entreprises sur le même sujet ont conduit à la vérification approximative de la loi simple de la raison réciproque des carrés des longueurs d'onde.

En 1851, M. Wiedmann publia une série de mesures sur le sulfure de carbone; il employait la méthode d'observation de MM. Fizeau et Foucault, et trouva que pour les divers rayons le produit de la rotation par le carré de longueur d'onde allait en croissant avec la réfrangibilité (1). Dans le même travail, il fit observer que les

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIV, p. 121.

pouvoirs rotatoires magnétiques et moléculaires de l'essence de térébenthine, pour les divers rayons, étaient proportionnels.

En 1863, M. Verdet reprit cette étude à l'aide de la même méthode ([1]), et, à la suite de mesures exécutées principalement sur le sulfure de carbone et la créosote du commerce, il arriva aux conclusions suivantes :

« 1° Les rotations magnétiques du plan de polarisation des rayons de diverses couleurs suivent approximativement la loi de la raison réciproque du carré des longueurs d'onde.

» 2° Les variations du produit de la rotation par le carré de la longueur d'onde sont toujours telles que ce produit aille en croissant à mesure que la longueur d'onde diminue (comme l'avait reconnu M. Wiedmann).

» 3° Les substances douées d'une forte réfraction possèdent généralement un grand pouvoir rotatoire magnétique, sans qu'il y ait de rapport constant entre les deux ordres de propriétés.

(Nous avons démontré plus haut l'inexactitude de la seconde partie de cette conclusion).

» 4° Les substances douées d'une forte dispersion s'écartent en général très-notablement de la loi exacte du carré des longueurs d'onde, sans qu'il y ait de rapport constant entre cet écart et la dispersion. »

(Ce dernier point sera étudié dans le présent Chapitre).

Nous passons les autres conclusions relatives à des considérations théoriques qui ne sauraient trouver place dans ce travail.

Ajoutons encore que M. Verdet, en partant d'idées théoriques, a été conduit à essayer diverses formules pour représenter ses expériences, et il a reconnu que l'expres-

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIV, p. 415.

sion

$$R = K\frac{n^2}{\lambda^2}\left(n - \lambda\frac{dn}{d\lambda}\right),$$

dans laquelle n représente l'indice de réfraction et λ la longueur d'onde, satisfaisait aux observations relatives au sulfure de carbone; il admettait que l'indice était lié à la longueur d'onde par la formule de Cauchy

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}.$$

Nous donnons plus loin la comparaison de la formule de M. Verdet avec les résultats des expériences.

Tels sont les principaux faits établis au moment où nous avons été conduit à nous occuper de cette question.

On sait que la méthode employée dans tout ce travail exige une source de lumière monochromatique. Or il est très-difficile d'avoir de telles sources correspondant aux différentes parties du spectre solaire, et suffisamment intenses pour permettre d'observer l'égalité de teinte des deux moitiés de l'image transmise, alors que les rayons polarisés sont presque éteints.

La flamme du sodium peut être obtenue très-vive et se prête très-bien aux expériences. La flamme du lithium nous a servi plus d'une fois, mais elle n'est pas assez intense pour les observations avec des corps très-absorbants, tels que les dissolutions de perchlorure de fer. Les sels de thallium donnent une belle flamme verte, mais ils sont très-volatils, ce qui est un inconvénient pour des mesures qui exigent une source de lumière constante pendant quelques moments.

Nous avons préféré employer comme source lumineuse la lumière Drummond traversant divers écrans colorés, par exemple des verres rouges colorés au protoxyde de cuivre, des verres vert foncé, une dissolution de sulfate de cuivre ammoniacal, sous 1 centimètre d'épaisseur : la lumière

transmise par ces divers écrans était suffisamment homogène et assez intense pour permettre des mesures précises.

L'incertitude sur la longueur d'onde du rayon lumineux dont on mesure la rotation disparaît si l'on a soin de mesurer le rapport des rotations des plans de polarisation de la lumière jaune D du sodium et de la lumière transmise par l'écran, pour un corps bien déterminé, tel que le sulfure de carbone. Il suffit alors de connaître la loi qui lie les longueurs d'onde aux rotations magnétiques de ce corps, et l'on peut en déduire les longueurs d'onde auxquelles correspondent les nombres donnés par l'expérience. On a, en outre, l'avantage de profiter de la grande sensibilité du polarimètre à pénombres.

Lorsque le corps étudié est coloré, il est nécessaire de l'interposer également sur le trajet des rayons lumineux, dans la mesure comparative avec le sulfure de carbone, afin que la lumière qui arrive à l'œil de l'observateur ait rigoureusement la même composition et la même intensité dans les deux cas.

Dans le tableau qui suit nous avons rapporté les résultats aux rotations correspondantes du sulfure de carbone, en prenant pour point de repère la raie D.

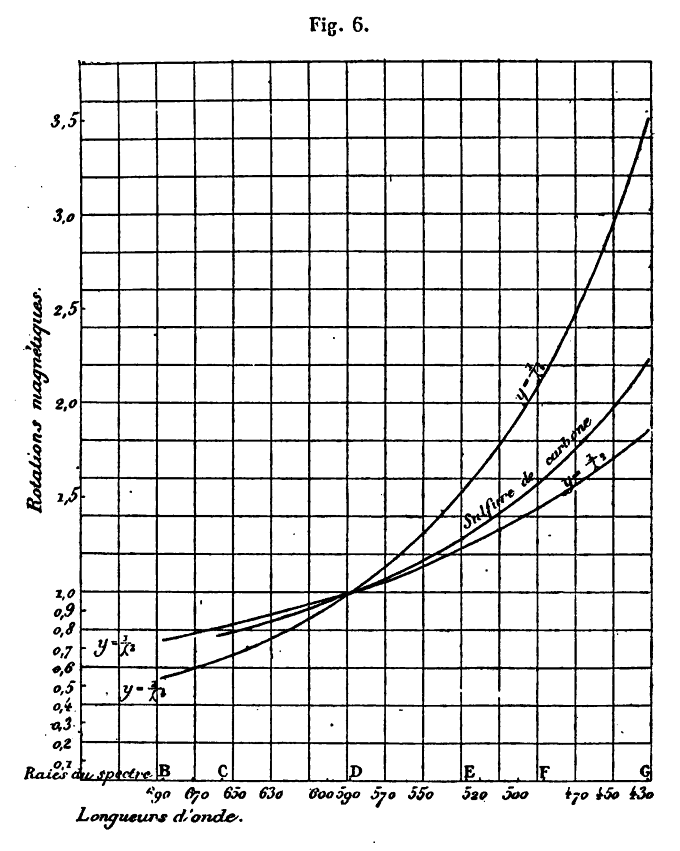
TABLEAU N° 6. — *Rotations magnétiques des rayons de diverses longueurs d'onde.*

	ROUGE.					JAUNE.	VERT.			BLEU.			
Raies du spectre	Raie rouge du lithium.	"	C	"	"	D	"	"	E	F	"	"	G
Rapports $\frac{\lambda_D^2}{\lambda^2}$	0,7719	"	0,8057	"	"	1	"	"	1,2504	1,4694	"	"	1,8712
Rotations magnétiques positives.													
Sulfure de carbone	"	0,760	0,771*	0,781	0,804	1	1,200	1,272	1,302*	1,607*	1,976	2,023	2,219*
Eau	"	0,770	"	"	"	1	"	1,256	"	"	"	1,811	"
Sous-sulfure de phosphore	0,735	0,755	"	"	"	1	"	"	"	"	"	"	"
Rotations magnétiques négatives.													
Bichlorure de titane	"	"	"	"	0,710	1	1,370	"	"	"	2,960	"	"
Dissolutions de perchlorure de fer { 0,60	"	"	"	0,654	"	1	"	"	"	"	"	"	"
Dissolutions de perchlorure de fer { 0,33	"	0,611	"	"	"	1	"	"	"	"	"	"	"
Rapports $\frac{\lambda_D^4}{\lambda^4}$	0,5958	"	0,6491	"	"	1	"	"	1,5635	2,1591	"	"	3,5014

NOTA. — Les quatre nombres marqués d'un astérisque sont empruntés au Mémoire de M. Verdet.

Si l'on admet les nombres indiqués par M. Verdet comme correspondant à la rotation des plans de polarisation des diverses raies du spectre obtenue avec le sulfure de carbone, on peut construire une courbe qui figure pour ce corps la relation entre la rotation magnétique et la longueur d'onde de la lumière (*fig.* 6).

Fig. 6.



Lorsqu'on connaît le rapport entre la rotation du plan de polarisation de la lumière jaune et celle de la lumière transmise à l'œil de l'observateur pour le sulfure de carbone, la courbe précédente permet de déterminer approximative-

ment la longueur d'onde correspondant à la lumière étudiée, et l'on peut alors tracer les courbes analogues pour les divers corps.

Le tableau précédent montre que les rotations magnétiques des différents corps croissent lorsque la longueur d'onde diminue.

Les nombres donnés par les divers corps diamagnétiques étudiés, le sulfure de carbone, l'eau, le sous-sulfure de phosphore, sont très-voisins entre eux, tandis que pour les corps magnétiques les rapports des rotations négatives sont très-différents des premiers, mais s'écartent peu entre eux. Cette grande dispersion des plans de polarisation des rayons de diverses longueurs d'onde est caractéristique des substances magnétiques.

Le bichlorure de titane, qui est incolore, a permis d'obtenir des rotations négatives correspondant presque à la raie G du spectre solaire.

Les dissolutions de perchlorure de fer sont trop colorées pour permettre une étude aussi complète. Elles ne laissent bien voir que les rayons jaunes et rouges, et nous avons déjà montré, dans le Chapitre précédent, combien la dispersion était plus grande que pour les corps diamagnétiques.

Un fait qu'il importe de signaler est que la dispersion des plans de polarisation de la lumière est à peu près la même avec toutes nos dissolutions de perchlorure de fer, alors que les grandeurs de la rotation magnétique croissent très-rapidement avec la concentration du sel dans la dissolution.

La grande dispersion des plans de polarisation de la lumière dans le perchlorure de fer se met facilement en évidence en prenant une dissolution ayant une très-faible rotation magnétique, positive ou négative pour la lumière jaune; on voit alors la même dissolution être positive avec les rayons rouges, et devenir négative avec les rayons verts. La dissolution obtenue en étendant d'eau la dissolu-

tion 0,33, de façon à doubler son volume, peut servir à manifester cet effet. Une dissolution dont la densité est voisine de 1,155, et qui donne une rotation sensiblement nulle pour la lumière jaune, permet de voir très-nettement la rotation positive avec la lumière rouge et la rotation négative avec la lumière verte. Cette expérience curieuse montre bien l'indépendance entre l'action de l'eau et l'action du perchlorure de fer sur la lumière polarisée.

Dans les diverses dissolutions la rotation négative observée est plus petite que la rotation produite par le sel anhydre, puisque cette rotation est diminuée de l'action positive de l'eau. Cette diminution sera d'autant plus grande qu'il y aura plus d'eau, de sorte que la dispersion des dissolutions étendues semble plus grande que la dispersion du sel anhydre. Ainsi on a vu, dans le Chapitre précédent, que le rapport des rotations correspondant à des rayons rouges et à la lumière jaune du sodium était pour les diverses dissolutions :

	Dissolutions de perchlorure de fer.	Rapports des rotations.
Dissolution..........	0,33	0,661
»	0,60	0,662
»	0,70	0,676
»	0,75	0,678
Sulfure de carbone....	»	0,790 (environ).

Si l'on tient compte de la diminution due à la présence de l'eau, on trouve pour la rotation due au sel anhydre le nombre 0,686 avec les quatre dissolutions.

De même, en appliquant ces considérations aux déterminations indiquées dans le tableau n° 6, on trouve pour les rapports des rotations du perchlorure de fer anhydre et du sulfure de carbone les nombres suivants :

	Rouge.		Jaune. D.
Sulfure de carbone..........	0,760	0,781	1
Perchlorure de fer..........	0,647	0,659	1

La dissolution de protochlorure de fer n° 2 ne nous a pas donné de dispersion sensible. Les rotations étaient de 45 minutes environ pour le jaune, et différaient de 1 minute en moins et en plus pour le rouge et le vert. Ces rotations sont trop petites pour manifester quelque différence lorsque la longueur d'onde de la lumière étudiée vient à changer. On peut dire cependant que la dispersion rotatoire négative du protochlorure de fer diffère peu de la dispersion positive de l'eau.

Nous avons cherché à relier ces diverses observations par une formule analytique donnant une expression aussi fidèle que possible de la marche du phénomène. Les considérations exposées précédemment montrent que la rotation magnétique est fonction du magnétisme moléculaire des corps, de leur indice de réfraction, et de la longueur d'onde de la lumière étudiée. Or on sait que l'indice de réfraction est lui-même fonction de la longueur d'onde et de certains paramètres caractéristiques de chaque substance; on voit donc qu'en tenant ou ne tenant pas compte de l'indice de réfraction, on pourra donner différentes formes à l'expression approchée de la dispersion rotatoire d'un corps en fonction de la longueur d'onde de la lumière. Nous ne cherchons ici, comme on va le voir ci-après, qu'à indiquer les expressions les plus simples qui représentent aussi bien que possible nos observations.

1° *Corps diamagnétiques.*

On a vu que les rotations magnétiques des rayons polarisés de diverses longueurs d'onde étaient, pour les corps diamagnétiques, sensiblement en raison inverse des carrés des longueurs d'onde, et que les divers corps présentaient quelques écarts à cette loi simple. Si l'on se reporte aux faits exposés plus haut, il est clair que l'indice inégal correspondant aux divers rayons dans une même substance

doit intervenir dans le phénomène, comme nous l'avons reconnu en laissant la longueur d'onde fixe et faisant varier la nature des corps étudiés. La fonction $n^2(n^2 - 1)$ de l'indice de réfraction devrait alors rendre compte des écarts observés, et l'expression

$$\frac{n^2(n^2 - 1)}{\lambda^2},$$

λ étant la longueur d'onde, devrait représenter à très-peu près la dispersion des corps très-diamagnétiques. Cette expression satisfait bien, en effet, aux observations relatives au sulfure de carbone et au sous-sulfure de phosphore. Pour le sulfure de carbone, nous avons comparé cette formule aux nombres de M. Verdet. Pour le sous-sulfure de phosphore, nous avons mesuré directement l'indice de réfraction et la rotation magnétique correspondant à la raie rouge du lithium.

La comparaison entre les nombres déduits de la formule et ceux donnés par l'expérience est indiquée dans le tableau suivant :

Sulfure de carbone.

Raies du spectre.	Indices de réfraction (Verdet).	Mesures expérimentales d'après M. Verdet.	$\frac{n^2(n^2 - 1)}{\lambda^2}$.
C..........	1,6147	0,771	0,781
D..........	1,6240	1	1
E..........	1,6368	1,302	1,302
F..........	1,6487	1,607	1,588
G..........	1,6728	2,219	2,177

Sous-sulfure de phosphore.

Raies du spectre.	Indices de réfraction.	Mesures expérimentales.	$\frac{n^2(n^2 - 1)}{\lambda^2}$.
Li..........	2,0455	0,735	0,735
D..........	2,0675	1	1

Les mesures de M. Verdet relatives à la créosote de commerce sont moins bien représentées par la formule

$$\frac{n^2(n^2-1)}{\lambda^2}.$$

On a en effet

Créosote du commerce.

Raies du spectre.	Indices de réfraction.	Mesures expérimentales (Verdet).	$\frac{n^2(n^2-1)}{\lambda^2}$.
C..........	1,5369	0,756	0,785
D..........	1,5420	1	1
E..........	1,5488	1,319	1,280
F..........	1,5553	1,637	1,537
G..........	1,5678	2,273	2,050

Nous avons rappelé plus haut que M. Verdet avait proposé la formule

$$\frac{n^2}{\lambda^2}\left(n-\lambda\frac{dn}{d\lambda}\right).$$

Cette formule coïncide presque avec l'expression $\frac{n^2(n^2-1)}{\lambda^2}$ entre les limites des expériences. On a en effet

Raies du spectre.	Sulfure de carbone (Verdet).		Créosote du commerce (Verdet).	
	$\frac{n^2}{\lambda^2}\left(n-\lambda\frac{dn}{d\lambda}\right)$.	$\frac{n^2(n^2-1)}{\lambda^2}$.	$\frac{n^2}{\lambda^2}\left(n-\lambda\frac{dn}{d\lambda}\right)$.	$\frac{n^2(n^2-1)}{\lambda^2}$.
C......	0,770	0,781	0,791	0,785
D......	1	1	1	1
E......	1,316	1,302	1,282	1,280
F......	1,620	1,588	1,540	1,537
G......	2,254	2,177	2,054	2,050

Cette coïncidence n'a rien qui doive étonner, car entre les limites restreintes des variations de l'indice de réfraction on pourrait trouver beaucoup d'autres fonctions satisfaisant aux expériences. Il nous a paru cependant utile

de montrer comment la fonction $n^2(n^2-1)$, à laquelle nous avons été conduit pour de grandes variations dans l'indice, représente également bien les observations relatives à la dispersion des plans de polarisation de la lumière.

La fonction $\frac{n^2(n^2-1)}{\lambda^2}$ peut se mettre sous une autre forme, lorsqu'elle s'applique à la dispersion des plans de polarisation de divers rayons lumineux traversant un même corps soumis à l'action du magnétisme. On sait en effet que l'on peut représenter l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde par l'expression

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} + \dots$$

a, b, c étant des constantes pour un même corps, on peut donc mettre $n^2(n^2-1)$ sous la forme

$$n^2(n^2-1) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots$$

A, B, C, étant d'autres constantes faciles à calculer; on aura ainsi l'expression

$$\frac{n^2(n^2-1)}{\lambda^2} = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4} + \frac{C}{\lambda^6} + \dots,$$

qui représentera également bien la dispersion des plans de polarisation. On peut se borner aux deux premiers termes de cette série, le coefficient du premier terme étant très-grand par rapport aux autres. Nous ferons encore remarquer que, pour tous les corps diamagnétiques étudiés et ne contenant pas de métal magnétique, la dispersion rotatoire ne s'écarte pas beaucoup de celle du sulfure de carbone. Cette observation s'applique également aux déterminations faites par M. Verdet sur divers liquides [1].

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIX, p. 437.

2° *Corps magnétiques.*

Les rotations négatives des plans de polarisation des rayons de diverses longueurs d'onde semblent, comme nous l'avons dit plus haut, suivre une marche notablement différente de celle des rotations positives. Les nombres obtenus pour les rapports des rotations des plans de polarisation des divers rayons lumineux sont sensiblement les carrés des nombres qui correspondent à la loi de la raison réciproque des carrés des longueurs d'onde, ou, en d'autres termes, les rotations négatives des plans de polarisation de la lumière croissent approximativement en raison inverse des quatrièmes puissances des longueurs d'onde correspondantes. Nous avons inscrit dans le tableau n° 6 les rapports des quatrièmes puissances des longueurs d'onde pour diverses raies du spectre; ces nombres se rapprochent beaucoup des observations. On peut, du reste, déterminer approximativement, au moyen des courbes dont nous avons déjà parlé, la longueur d'onde correspondant à chaque mesure, et l'on voit que les observations s'écartent peu des rapports inverses des quatrièmes puissances des longueurs d'onde ainsi mesurées.

	Rouge.		Jaune.	Vert.	Bleu.
Longueur d'onde λ	0,000660	0,000648	0,0005892	0,000545o	0,0004505
Rapports $\frac{\lambda_D^2}{\lambda^2}$	0,797	0,834	1	1,169	1,712
Rapports $\frac{\lambda_D^4}{\lambda^4}$	0,635	0,695	1	1,335	2,930
Observations.. bichlor. de titane.	//	0,710	1	1,370	2,960
Observations.. perchlor. de fer ..	0,647	//	1	//	//

On peut également tracer la courbe des rapports $\frac{\lambda_D^4}{\lambda^4}$ et on voit que les points figuratifs des observations relatives au

bichlorure de titane et au perchlorure de fer se placent très-près de cette courbe.

On représenterait encore plus exactement les observations en multipliant le facteur $\frac{1}{\lambda^4}$ par une fonction simple de l'indice de réfraction; mais, comme nous l'avons vu, la recherche de cette fonction ne saurait se faire d'une manière précise, parce que, dans les faibles limites de variation de l'indice, il existe un grand nombre de fonctions donnant les mêmes valeurs. Il y aurait, au contraire, grand intérêt à rechercher cette fonction, si la grandeur des variations de l'indice de réfraction permettait de la déterminer avec exactitude.

Pour préciser ces considérations, nous avons mesuré les indices de réfraction des corps magnétiques que nous avions étudiés. Les indices des dissolutions de perchlorure de fer ont été donnés dans le Chapitre précédent; ceux du bichlorure de titane sont les suivants; les mesures correspondent au bord le plus réfrangible de chaque raie.

Indices de réfraction du bichlorure de titane.

Raies.	n.	n^2.	$n^2(n^2-1)$.
C.........	1,5948	2,5434	3,9238
D.........	1,6043	2,5738	4,0564
E.........	1,6171	2,6100	4,1921
F.........	1,6293	2,6546	4,3923
G.........	1,6557	2,7413	4,7621

La fonction $\frac{n^2(n^2-1)}{\lambda^4}$ représente assez bien les observations; elle peut, du reste, se mettre sous la forme $\frac{a}{\lambda^2}+\frac{b}{\lambda^4}$, dans laquelle b est très-grand par rapport à a.

D'une manière générale on peut représenter les rapports des rotations des plans de polarisation des rayons de di-

verses longueurs d'onde par une expression de la forme

$$\frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4} + \ldots,$$

A et B étant des coefficients dont le signe et la valeur varient avec les divers corps. Pour les corps doués d'un pouvoir rotatoire magnétique négatif, le coefficient de $\frac{1}{\lambda^4}$ semble être le plus grand. Avec les corps très-peu magnétiques et diamagnétiques, comme on l'a vu plus haut, c'est, au contraire, le coefficient $\frac{1}{\lambda^2}$ qui semble indiquer la marche du phénomène et, pour les corps intermédiaires étudiés jusqu'ici, les dispersions des plans de polarisation sont comprises entre ces deux expressions limites.

Cette question si intéressante demanderait à être reprise avec plus d'expériences et au moyen d'une autre méthode. Nous comptons le faire dans un prochain travail. Dans ce Mémoire nous avons seulement voulu montrer tout le parti que l'on pouvait tirer des observations avec le polarimètre à pénombres, et donner une confirmation nouvelle aux résultats exposés plus haut (1).

CONCLUSIONS.

On peut déduire du présent travail les conclusions suivantes :

1° La rotation positive du plan de polarisation d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée, traversant

(1) Depuis la présentation de ce Mémoire, nous avons repris, par la méthode de MM. Fizeau et Foucault, les mesures de la dispersion des plans de polarisation correspondant aux principales raies du spectre solaire. Les résultats des expériences, que nous publierons prochainement, sont conformes à ceux qui ont été indiqués plus haut, notamment pour le bichlorure de titane, dont la dispersion considérable est assez bien représentée par la fonction $\frac{n^2(n^2-1)}{\lambda^4}$ entre les raies C et *h* du spectre solaire.

l'unité d'épaisseur d'une substance diamagnétique soumise à l'action du magnétisme, est sensiblement proportionnelle à la fonction $n^2(n^2-1)$ de l'indice de réfraction correspondant, et à un facteur lié au magnétisme et au diamagnétisme des corps. Ce facteur est d'autant plus grand que les corps sont plus diamagnétiques.

2° Pour les corps d'une même famille chimique ou pour les divers composés d'un même radical chimique, le quotient de la rotation magnétique par le produit $n^2(n^2-1)$ de l'indice de réfraction correspondant est un nombre qui varie très-peu.

3° La nature chimique des corps intervient directement dans le phénomène de la rotation des plans de polarisation de la lumière sous l'influence magnétique, et dans un composé il peut y avoir indépendance entre les effets produits par les divers éléments combinés.

Dans les dissolutions il y a indépendance entre l'action du dissolvant et l'action du corps dissous sur la lumière polarisée.

4° Les corps diamagnétiques en dissolution ont des pouvoirs rotatoires magnétiques moléculaires sensiblement constants, quelle que soit la concentration des dissolutions.

Les pouvoirs rotatoires magnétiques moléculaires négatifs des corps très-magnétiques croissent, au contraire, très-vite avec le rapprochement des molécules dans les dissolutions de plus en plus concentrées et semblent fonction de l'intensité du magnétisme qui se développe dans les molécules par suite de leurs réactions mutuelles.

5° La dispersion magnétique des plans de polarisation des rayons de diverses longueurs d'onde pour les corps très-diamagnétiques est sensiblement proportionnelle à $\frac{n^2(n^2-1)}{\lambda^2}$, λ étant la longueur d'onde et n l'indice de réfraction correspondant.

Pour les corps très-magnétiques ou qui se comportent comme tels avec la lumière polarisée, les rotations négatives croissent approximativement en raison inverse de la quatrième puissance de la longueur d'onde et sont sensiblement proportionnelles à la fonction $\frac{n^2(n^2-1)}{\lambda^4}$.

On peut, en outre, représenter la dispersion des plans de polarisation de la lumière pour un même corps par les deux premiers termes d'une série de la forme

$$\frac{a}{\lambda^2}+\frac{b}{\lambda^4},$$

a et b variant de grandeur et de signe avec les différents corps : a est relativement grand et positif pour les corps diamagnétiques, b grand et négatif pour les corps très-magnétiques [1].

Les résultats précédents sont indépendants de toute hypothèse sur les causes des phénomènes ; cependant, en terminant ce Mémoire, nous croyons devoir présenter quelques considérations théoriques intéressantes par la liaison nouvelle qu'elles apportent entre les phénomènes magnétiques et diamagnétiques.

On sait que mon père a montré comment on pouvait expliquer les actions magnétiques et diamagnétiques, en admettant que les effets observés étaient dus à la différence entre les actions exercées sur les corps et sur le

(1) Les déterminations expérimentales, à l'exception de celles du dernier Chapitre, ont porté uniquement sur les rayons rouges et jaunes. Si l'on prend d'autres rayons, l'inégale dispersion des plans de polarisation de la lumière dans les corps modifie les rapports de leurs rotations magnétiques et par suite la valeur des quotients $\frac{R}{n^2(n^2-1)}$; mais nous avons vu que dans les corps diamagnétiques la dispersion était sensiblement proportionnelle à $\frac{n^2(n^2-1)}{\lambda^2}$, de sorte que tous les quotients $\frac{R}{n^2(n^2-1)}$ se trouvent multipliés par le rapport inverse des carrés des longueurs d'onde, et les résultats déduits de leur comparaison subsistent intégralement, indépendamment de la longueur d'onde étudiée.

milieu ambiant. Cette théorie implique la seule hypothèse de supposer que les corps repoussés par un aimant dans le vide de nos machines sont moins magnétiques que le milieu qui les entoure. On ignore la constitution de ce milieu que nous appelons le vide; mais, en tout cas, on pourrait admettre que l'éther qui transmet les vibrations lumineuses est lui-même magnétique, et plus magnétique que les corps qui seraient repoussés dans le vide absolument parfait. Cette hypothèse se concilierait assez bien avec nos observations.

Supposons, en effet, que sous l'influence magnétique les molécules des corps deviennent individuellement de petits aimants présentant des pôles inverses de ceux de l'électro-aimant à l'action duquel elles sont soumises. Si ces molécules sont environnées d'un milieu magnétique, l'éther, lorsqu'elles seront moins magnétiques que ce milieu, on peut concevoir que l'action de l'aimant extérieur sur l'éther intermoléculaire soit l'effet prédominant, et que l'action manifestée soit fonction de la densité de l'éther intermoléculaire, c'est-à-dire de l'indice de réfraction; et comme le magnétisme des corps appelés *diamagnétiques* varie dans des limites étroites, cette fonction de l'indice de réfraction ne doit pas être bien différente pour tous les corps diamagnétiques.

Au contraire, si le corps est très-magnétique, l'action individuelle des molécules sur l'éther intermoléculaire prédominera sur celle de l'aimant extérieur, et le sens de la rotation magnétique sera celui de l'orientation des molécules influencées, c'est-à-dire inverse du sens correspondant aux corps diamagnétiques. Nos expériences sur les dissolutions de perchlorure de fer confirment encore cette manière de voir en montrant que, si les molécules magnétiques sont assez rapprochées pour réagir les unes sur les autres, l'effet inverse observé est lié à cette réaction mutuelle.

Le phénomène de la polarisation rotatoire magnétique semble donc être une fonction complexe des propriétés physiques et chimiques des corps. Dans nos expériences, la densité des diverses subtances ne nous a pas paru intervenir d'une façon spéciale; on sait, d'autre part, que l'indice de réfraction est lié à la densité des corps, qui peut ainsi intervenir implicitement dans l'expression de la rotation magnétique. Toutes choses égales d'ailleurs, il est clair que cette rotation est proportionnelle au nombre des particules actives contenues dans l'unité de volume; il faut excepter les cas où il y a des réactions mutuelles de la part des molécules.

Dans ces expériences, nous nous sommes placés autant que possible à l'abri des effets dus à la variation de température. Indépendamment de la dilatation et du changement de densité, il y a très-probablement une intervention plus directe de la chaleur dans le phénomène que nous étudions. Cette action a été entrevue par M. de la Rive avec divers liquides et nous avons reconnu qu'elle se manifestait d'une manière remarquable avec le soufre fondu; mais la question demande des expériences spéciales que nous espérons pouvoir reprendre bientôt.

En résumé, ces recherches expérimentales tendent à montrer que les rotations magnétiques directes et inverses des plans de polarisation de la lumière, de même que les phénomènes appelés *diamagnétiques* et *magnétiques*, se rattachent à une origine commune, et sont la manifestation d'une propriété générale des corps, celle de devenir magnétiques : les diverses substances possèdent cette propriété à un degré plus ou moins grand, et les effets observés peuvent être regardés comme dus à une différence entre les actions magnétiques des molécules des corps et celles du milieu qui les enveloppe.

MÉTHODE D'ANALYSE COMPLÈTE DES SULFURES ET SULFOCARBONATES ALCALINS, FOIES DE SOUFRE ET AUTRES PRODUITS INDUSTRIELS ANALOGUES ;

PAR

M. B. DELACHANAL, ET M. A. MERMET,

Préparateur au laboratoire des Hautes Études de l'École Centrale.

Professeur au Lycée Charlemagne, Chef du laboratoire de la préparation des cours à l'École Centrale.

L'analyse d'un mélange complexe contenant plusieurs composés du soufre est un problème assez compliqué, dont la simplification intéresse à la fois la science et l'industrie.

Les différentes méthodes employées dans un semblable cas consistent à séparer les sulfates, les sulfures et les hyposulfites, à transformer ensuite, par oxydation, ces derniers en sulfate de baryum, ce qui permet d'évaluer leur proportion (Fordos, Gélis, Werther, Schlagdenhaufen); dans d'autres cas, enfin, à obtenir le même résultat à l'aide d'une liqueur titrée d'iode (Garrigou, Fordos, Gélis).

Nous nous servirons simultanément de ces deux procédés ; mais nous remplacerons les corps oxydants ordinairement employés, c'est-à-dire le chlore en solution alcaline, l'acide azotique, l'azotate, l'iodate, le chlorate, le chromate et le permanganate de potassium, par la solution d'hypobromite de potassium ; la suite de cet exposé démontrera les réels avantages résultant de cette substitution.

L'hypobromite de potassium est un corps remarquable qu'on peut considérer comme un des oxydants les plus énergiques de la voie humide ; il a d'ailleurs été souvent employé dans les réactions de la Chimie organique, et c'est à la suite de l'étude de son action sur un grand nombre de composés minéraux que nous l'avons utilisé

pour résoudre très-simplement et très-rapidement le problème analytique ci-dessus énoncé.

Nous verrons, en effet, dans le cours de cet exposé, l'hypobromite de potassium oxyder et transformer en acide sulfurique ou en sulfates, non-seulement l'acide hyposulfureux, mais encore le soufre libre, les sulfures alcalins, le soufre de certains sulfures métalliques insolubles et même, réaction assez remarquable, le soufre du sulfure de carbone.

Avant d'aborder la description de la méthode et le détail des opérations, nous résumerons la marche à suivre dans le cas le plus compliqué, celui d'un sulfocarbonate alcalin industriel par exemple ; nous insisterons surtout sur la séparation et le dosage des différents composés du soufre ; les autres éléments étant dosés par les méthodes ordinaires, nous décrirons rapidement les précautions à prendre dans ces cas spéciaux.

Soit donc un sulfocarbonate alcalin industriel contenant les substances suivantes :

A. — *Composés sulfurés.*	B. — *Composés non sulfurés.*	
1° Sulfure de carbone, S^2C.	Chlore.	
2° Acide sulfurique, SO^3.	Acide carbonique.	
3° Acide hyposulfureux, S^2O^2.	Silice.	
4° Monosulfure alcalin, SM.	Potasse.	
5° Soufre en excès sur celui du monosulfure [1], S.	Soude.	
	Alumine.	dans quelques cas plus rares.
	Baryte.	
	Chaux.	

[1] Nous entendons par *soufre en excès* celui que forme un polysulfure avec MS ; par exemple, dans un sulfocarbonate de bisulfure, KS^2, CS^2, le soufre en excès serait exactement un équivalent

$$KS^2 = KS + \underbrace{S}_{\text{Soufre en excès.}}$$

Bien entendu, c'est là simplement une manière de nous exprimer, abstraction faite de toute hypothèse sur la constitution des sulfures.

Les sulfocarbonates et, en général, les différents composés sulfurés dont nous nous occupons, étant rapidement altérés par l'oxygène et l'acide carbonique de l'air, il est nécessaire d'éviter les nombreuses pesées que nécessite une semblable analyse ; il convient donc de dissoudre un poids connu de matière, 10 grammes par exemple, dans 1 litre d'eau, et de prélever pour chaque détermination un volume connu de ce liquide.

Dans la première partie de l'analyse, on dose le sulfure de carbone; pour cela, on mesure un certain volume de la solution de sulfocarbonate qu'on additionne de potasse et d'un excès d'hypobromite de potassium, puis on fait bouillir quelques instants; le soufre de l'acide hyposulfureux, des sulfures alcalins, du sulfure de carbone, etc., est transformé en acide sulfurique, celui-ci est pesé à l'état de sulfate de baryum et une simple multiplication permet d'évaluer ce que nous appellerons le *soufre total;* il faut maintenant faire une opération semblable sur un même volume de liqueur primitive préalablement débarrassée du sulfure de carbone. Pour chasser celui-ci, on verse un excès de chlorure de cuivre dissous, aussi neutre que possible, et bien entendu chimiquement pur, dans la solution sulfocarbonique; il se forme un abondant précipité de sulfocarbonate de cuivre et de sulfure de cuivre, entraînant avec lui du soufre; en chauffant légèrement, le sulfocarbonate de cuivre se dissocie et le sulfure de carbone se dégage; à ce moment la liqueur est rendue très-alcaline par un excès de potasse pure et portée à l'ébullition, le soufre libre se dissout; enfin on fait intervenir, toujours à chaud, l'hypobromite de potassium qui oxyde tous les composés sulfurés, y compris le sulfure de cuivre. La liqueur contient maintenant un abondant précipité noir de peroxyde de cuivre; on verse un léger excès d'acide chlorhydrique, on chauffe et la dissolution de ce précipité doit être complète; de plus, si l'opération a

été bien faite, la liqueur est limpide et ne contient pas en suspension la plus petite parcelle de soufre; on transforme en sulfate de baryum et on calcule le soufre correspondant, puis, retranchant ce nombre du premier, on obtient le soufre du sulfure de carbone. Il suffit maintenant de multiplier ce nombre par $\frac{38}{32} = 1,1875$ pour avoir le poids du sulfure de carbone contenu dans le sulfocarbonate.

Il nous reste maintenant à déterminer la proportion de chacun des composés indiqués dans la liste C.

C.

Acide sulfurique, SO^3.
Acide hyposulfureux, S^2O^2.
Soufre du monosulfure, SM.
Soufre en excès, S.

La dernière opération vient de nous faire connaître le poids total du soufre contenu dans ces composés. A cette phase de l'analyse, il faut évaluer la proportion d'acide sulfurique libre par la méthode ordinaire, c'est-à-dire le transformer en sulfate de baryum, ce qui permet de calculer le soufre qui lui correspond. Le dosage de l'acide hyposulfureux s'exécute très-rapidement avec une solution titrée d'iode; pour cela, on prend un volume connu du liquide primitif et on le débarrasse des sulfures alcalins qui réagissent aussi sur l'iode, en ajoutant du sulfate de zinc pur.

Quand on verse la solution de sel de zinc, il se forme un précipité jaune complexe renfermant du sulfocarbonate de zinc et du soufre; en faisant *tiédir* la liqueur, le sulfocarbonate de zinc est décomposé, le sulfure de carbone se dégage et le précipité devient blanc; on filtre, et le liquide filtré contient tout l'acide hyposulfureux; à l'aide de l'eau d'amidon et de la liqueur d'iode, on évalue sa

proportion et, par le calcul, le poids de soufre qu'il contient.

Le poids du soufre qui existe à l'état de monosulfure est de même déterminé à l'aide de la liqueur titrée d'iode ; en effet, il suffit de verser ce réactif dans le sulfocarbonate de potassium lui-même, après l'avoir étendu d'une assez grande quantité d'eau bouillie et froide : il réagit seulement sur l'acide hyposulfureux et le monosulfure, mais il est sans action sur le sulfure de carbone ; si l'on remarque de plus qu'il faut la même quantité d'iode pour décomposer un équivalent de chacun des sulfures MS, MS^2, MS^3, MS^4, MS^5, on comprendra que la détermination du soufre du monosulfure soit possible et rigoureuse.

Quand on fait réagir l'iode sur un monosulfure MS, on ne voit pas tout d'abord le soufre se précipiter, car il se combine avec le monosulfure restant ; tandis que si l'on opère avec un sulfure de formule MS^5, la première goutte de liqueur détermine la formation d'un précipité laiteux de soufre, qui d'ailleurs n'empêche pas la formation de l'iodure bleu d'amidon. Le deuxième titrage donne le volume de liqueur d'iode correspondant à l'acide hyposulfureux et au monosulfure ; en retranchant le nombre fourni par le premier titrage, on peut évaluer de suite le soufre qui est à l'état de monosulfure. Il ne nous reste plus maintenant qu'à déterminer le soufre *en excès* (S). Connaissant d'une part le poids du soufre des corps énumérés dans le tableau C, puis faisant d'autre part la somme des poids de soufre contenus dans $\left\{\begin{matrix} SO^3 \\ S^2O^2 \\ SM \end{matrix}\right\}$, une dernière soustraction donne le poids du soufre en excès, ce qui complète la détermination.

Nous allons résumer les différents résultats obtenus dans le tableau ci-après :

Première expérience.

On détermine le poids de soufre P contenu dans $\left\{\begin{array}{l} S^2C \\ SO^3 \\ S^2O^2 \\ SM \\ S \end{array}\right.$

Deuxième expérience.

On détermine le poids de soufre P′ contenu dans $\left\{\begin{array}{l} SO^3 \\ S^2O^2 \\ SM \\ S \end{array}\right.$

Le soufre du sulfure de carbone est donc P — P′.

Troisième expérience.

On détermine le poids de soufre P″ contenu dans SO^3.

Quatrième expérience.

On détermine le poids de soufre p contenu dans S^2O^2.

Cinquième expérience.

On détermine le poids de soufre p' contenu dans SM.

Calcul du poids π de soufre en excès.

On fait la somme des poids de soufre de

$$\begin{array}{l} SO^3 = P'', \\ S^2O^2 = p, \\ SM = p', \end{array}$$

ou $P'' + p + p'$, et on la retranche du poids de soufre contenu dans

$$\left.\begin{array}{l} SO^3 \\ S^2O^2 \\ SM \\ S \end{array}\right\} = P',$$

d'où

(1) $$\pi = P' - (P'' + p + p').$$

Analyse d'un sulfocarbonate alcalin industriel.

Préparation de l'hypobromite de potassium — On dissout 35 grammes de potasse pure dans 1 litre d'eau distillée, cette dissolution étant versée dans un flacon bouché à l'émeri, on y ajoute 25 grammes de brome, on ferme le flacon et l'on agite pendant quelques secondes ; le brome se dissout et colore la liqueur en jaune.

Nous avons choisi à dessein un sulfocarbonate de potassium préparé depuis plusieurs années, et enfermé dans un flacon en vidange, nous plaçant ainsi dans le cas le plus compliqué, car un semblable produit était évidemment altéré par le contact prolongé de l'air.

On pèse rapidement 10 grammes de sulfocarbonate dans un tube et on l'introduit dans une carafe jaugée de 1 litre, bouchée à l'émeri, on rince plusieurs fois le tube avec de l'eau distillée froide préalablement privée d'air par l'ébullition, puis on remplit jusqu'au trait.

Dosage du soufre total. — On mesure, à l'aide d'une carafe jaugée, 100 centimètres cubes de sulfocarbonate qu'on introduit dans une fiole de 500 centimètres cubes, on rince la carafe avec de l'eau distillée froide privée d'air, on ajoute 5 grammes de potasse solide et environ 300 centimètres cubes d'hypobromite de potassium, puis on fait bouillir dix minutes. L'oxydation étant achevée, on verse peu à peu un léger excès d'acide chlorhydrique pur et du chlorure de baryum : une nouvelle ébullition détermine la séparation du sulfate de baryum qu'on recueille sur un filtre qu'on lave et pèse après calcination.

Exemple :

Matière employée, 100^{cc}	1^{gr}
Poids du sulfate de baryum...	1,8656
Poids du soufre correspondant	$1,8656 \times 0,1373 = 0,25614$

Dosage du sulfure de carbone. — Dans une fiole de

500 centimètres cubes on introduit 100 centimètres cubes de la solution primitive et du chlorure de cuivre pur, aussi neutre que possible, provenant de l'attaque de 2 grammes de cuivre pur par l'eau régale ; il se forme un abondant précipité noir contenant du sulfure et du sulfocarbonate de cuivre, du soufre, etc.; on fait bouillir pour chasser le sulfure de carbone. On ajoute 5 grammes de potasse pure en dissolution, puis on fait bouillir encore dix minutes : le précipité contient maintenant de l'oxyde de cuivre, mais le soufre libre est dissous par la potasse ; une nouvelle ébullition avec 300 centimètres cubes d'hypobromite de potassium transforme en acide sulfurique tout le soufre du mélange, même celui qui est à l'état de sulfure de cuivre. On verse dans la liqueur un léger excès d'acide chlorhydrique pur ; la dissolution du précipité doit être complète et le liquide devient absolument limpide; si l'on n'avait pas fait bouillir assez longtemps en présence de la potasse, le soufre en excès n'ayant pas été attaqué flotterait sous forme de petits globules jaunes. L'ébullition ayant été assez prolongée pour chasser le brome, on additionne de chlorure de baryum et l'on achève comme précédemment.

Exemple :

Matière employée, 100^{cc}.....	1^{gr}
Poids du sulfate de baryum...	1,134
Poids du soufre correspondant	$1,134 \times 0,1373 = 0,15569$

Pour avoir le poids du soufre correspondant au sulfure de carbone, il faut prendre la différence P — P', soit

Poids du soufre du sulfure de carbone :

$$0^{gr},25614 - 0^{gr},15569 = 0^{gr},10045.$$

La quantité de sulfure de carbone s'obtiendra en multipliant ce nombre par $\frac{38}{32} = 1,1875$.

Poids du sulfure de carbone :

$$0^{gr},10045 \times 1^{gr},1875 = 0^{gr},11928.$$

Dosage de l'acide sulfurique. — On fait bouillir dans une fiole 100 centimètres cubes de liqueur avec un faible excès d'acide chlorhydrique pur, le soufre précipité s'agglomère et on le sépare par filtration, dans la liqueur filtrée on verse le chlorure de baryum et l'on recueille le sulfate de baryum comme précédemment.

Exemple :

Matière employée, 100^{cc}......	1^{gr}
Poids du sulfate de baryum...	0,0071
Poids de l'acide sulfurique, SO^3	$0,0071 \times 0,3433 = 0,00244$
Poids du soufre correspondant	$0,00244 \times \frac{2}{5} = 0,00097$

Dosage de l'acide hyposulfureux.

Préparation et titrage de la liqueur d'iode. — On dissout 20 grammes d'iode pur dans l'eau contenant un excès d'iodure de potassium (20 grammes environ), puis on forme un litre à l'aide d'une carafe jaugée. Pour titrer cette liqueur, on pèse $0^{gr},200$ d'acide arsénieux pur, on l'introduit dans une fiole et on le dissout à chaud dans une lessive de potasse pure ; on verse ce liquide et les eaux de lavage dans un grand verre à pied, et, pour saturer l'alcali, on ajoute un petit excès d'acide chlorhydrique, ce dont on s'assure à l'aide d'une goutte de teinture de tournesol ; comme l'acide libre empêcherait la détermination, on ajoute 5 grammes de bicarbonate de soude pur en poudre et enfin de l'eau d'amidon (le volume total doit être de 200 centimètres cubes environ).

La liqueur d'iode est versée goutte à goutte à l'aide d'une burette graduée et l'on agite continuellement avec une baguette de verre; on s'arrête quand la teinte bleue

paraît. La couleur foncée de la dissolution d'iode rendant difficile la lecture, on place la burette, même en plein jour, devant un bec de gaz allumé, ce qui permet de mieux apprécier la position du ménisque; on note le volume de liqueur employée.

Pour oxyder 1 équivalent d'acide arsénieux, soit $AsO^3 = 99$, il faut 2 équivalents d'iode, $2I = 254$; 1 équivalent d'iode transforme en acide tétrathionique 2 équivalents d'acide hyposulfureux; donc

$2S^2O^2$ correspondent à I,
$4S^2O^2$ correspondent à 2I.

Or

AsO^3 correspondent à 2I;

il en résulte que

AsO^3 correspond à $4S^2O^2$,

ou 99 d'acide arsénieux correspondent à 192 d'acide hyposulfureux anhydre : donc $0^{gr},200$ d'acide arsénieux correspondent à $0^{gr},3878$ d'acide hyposulfureux.

Pour simplifier les opérations, on détermine, une fois pour toutes, ce que représente en acide sulfureux 1 centimètre cube de liqueur d'iode.

Exemple. — Dans l'opération précédente, pour avoir la teinte bleue, il a fallu employer $26^{cc},35$ de liqueur d'iode; or $26^{cc},35$ correspondent à $0^{gr},200$ d'acide arsénieux, lesquels équivalent à $0^{gr},3878$ d'acide S^2O^2; par conséquent 1 centimètre cube de liqueur d'iode équivaut à

$$\frac{0^{gr},3878}{26^{cc},35} = 0^{gr},01472 \text{ de } S^2O^2.$$

Marche de l'opération. — On introduit dans une fiole 100 centimètres cubes de sulfocarbonate et la dissolution aqueuse faite à part de 4 grammes de sulfate de zinc pur : le mélange doit former environ 300 centimètres cubes. On obtient un abondant précipité jaune pâle essentiellement

composé de sulfocarbonate de zinc; on chauffe à 70 degrés au plus, de façon à ne pas altérer l'hyposulfite de zinc; cette température suffit pour décomposer le sulfocarbonate de zinc qui perd son sulfure de carbone et laisse du sulfure de zinc blanc. Le soufre en excès existe aussi dans le précipité. On filtre et on recueille la liqueur et les eaux de lavage dans un verre à pied de 500 centimètres cubes; les différents sels qui accompagnent l'hyposulfite de zinc n'empêchant pas la détermination, on ajoute de suite l'eau d'amidon et la dissolution titrée d'iode.

Exemple :

Matière employée, 100^{cc}..........	1^{gr}
Volume de liqueur d'iode employé..	$3^{cc},6$
Poids de l'acide hyposulfureux.....	$3^{cc},6 \times 0^{gr},01472 = 0^{gr},05299$
Poids du soufre correspondant.....	$0,05299 \times \frac{2}{5} = 0^{gr},03533$.

Dosage du soufre ou monosulfure. — Il repose sur ce fait expliqué plus haut que, parmi les différents composés existant dans le sulfocarbonate, il n'y a que les hyposulfites et les monosulfures qui soient décomposés par l'iode.

On prend 100 centimètres cubes de liqueur primitive dans un verre à pied de 200 centimètres cubes, on ajoute de l'eau distillée froide privée d'air, l'empois d'amidon et on verse l'iode à l'aide la burette; du soufre se précipite, mais l'iodure bleu d'amidon se forme tout aussi bien que précédemment; il faut avoir soin d'agiter constamment. Le volume de liqueur d'iode employé correspond à la fois à l'acide hyposulfureux et au monosulfure; par conséquent, pour avoir le volume décomposé seulement par le monosulfure, il faut retrancher du nombre de centimètres cubes obtenu dans cette dernière opération celui correspondant à l'acide hyposulfureux. Dans le cas où il y aurait dans le mélange des alcalis libres, il faudrait ajouter du sulfate de magnésie; la ma-

gnésie qui se précipite n'empêche pas la suite des opérations.

Afin d'éviter tout calcul subséquent, on peut d'avance savoir à quelle quantité de soufre pur correspond 1 centimètre cube de liqueur titrée d'iode. En effet, un équivalent de monosulfure MS est décomposé par l'équivalent d'iode. Donc 1 équivalent de soufre (S) correspond à 1 équivalent d'iode (I). D'autre part, 1 équivalent d'acide arsénieux ASO^3 correspond à 2 équivalents d'iode (2 I).

Donc 1 équivalent ou 99 de ASO^3 correspond à 2 S ou 32 de soufre.

$0^{gr},200$ d'acide arsénieux correspondent à $0^{gr},0646$ de soufre.

Or, $0^{gr},200$ d'acide arsénieux exigeant $26^{cc},35$ de liqueur titrée d'iode, 1 centimètre cube correspondra à

$$\frac{0,0646}{26^{cc},35} = 0^{gr},00245 \text{ de soufre pur.}$$

Exemple :

Matière, 100^{cc}	1^{gr}
Volume de liqueur d'iode employée dans le 2e titrage.	$31^{cc},42$
» 1er titrage.	$3^{cc},60$
Différence	$27^{cc},82$

Poids du soufre correspondant au monosulfure :

$$27^{cc},82 \times 0,00245 = 0^{gr},06824.$$

Calcul du poids π du soufre en excès.

Appliquons la formule (1)

$$\pi = P' - (P'' + p + p').$$

Or

P'' = soufre de SO^3	0,00097
p = » de S^2O^2	0,03533
p' = » de SM	0,06824
$P'' + p + p'$	0,10454



remplaçons P' par sa valeur :

$$\pi = 0,15569 - 0,10454 = 0^{gr},05115.$$

Dosage du chlore. — On introduit dans une fiole 100 centimètres cubes de sulfocarbonate, et l'on verse peu à peu un excès d'acide azotique pur : du soufre se précipite; on fait bouillir pendant cinq minutes pour l'agglomérer et chasser les vapeurs nitreuses; on filtre pour le séparer; on additionne ensuite d'un excès d'azotate d'argent et l'on recueille le chlorure d'argent qu'on lave, calcine et pèse.

Exemple :

Matière employée, 100^{cc}......	1^{gr}
Poids de chlorure d'argent....	$0^{gr},0143$
Poids de chlore.............	$0,0143 \times 0,2474 = 0^{gr},00354$

Dosage de l'acide carbonique. — Il faut verser dans une fiole 100 centimètres cubes de liqueur primitive et ajouter un excès de solution de chlorure de calcium pur : le carbonate de chaux se précipite; il convient d'opérer à froid, car, à l'ébullition, le sulfocarbonate de calcium peut se décomposer lentement et donner du carbonate de chaux

$$CaS,CS^2 + 3HO + nAq = CaO,CO^2 + 3HS + nAq.$$

On abandonne le mélange au repos pendant vingt-quatre heures, on recueille le carbonate de chaux sur un filtre et on le lave; on calcine le précipité, puis quand il est refroidi, à l'aide d'un peu d'acide sulfurique pur étendu qu'on ajoute dans la capsule de platine, on le transforme en sulfate de chaux; on calcine encore pour chasser l'excès d'acide et l'on pèse.

Exemple :

Matière employée, 100^{cc}......................	1^{gr}
Poids du sulfate de chaux....................	$0^{gr},00464$
Poids de l'acide carbonique corr.	$0,00464 \times 0,3235 = 0,0014$

Dosage de la silice et des bases. — Dans une capsule de platine, on verse 100 centimètres cubes de sulfocarbonate, et l'on acidule par l'acide chlorhydrique pur; on évapore doucement à sec, puis on calcine pour volatiliser le soufre: il reste la silice et les chlorures de potassium et de sodium. On reprend par l'acide chlorhydrique et l'on recueille la silice sur un filtre; on la pèse après calcination et lavage.

Exemple :

Matière employée, 100^{cc}	1^{gr}
Poids de la silice	$0^{gr},00048$

Dans une capsule de platine tarée, on évapore à sec la liqueur de filtration qui contient les deux chlorures et l'on prend leur poids; ensuite on les dissout dans quelques gouttes d'eau et cette solution mixte est mélangée avec un excès de bichlorure de platine. On évapore presque à sec, on lave plusieurs fois par décantation dans la capsule elle-même le chloroplatinate de potassium, avec un mélange d'alcool et d'éther. On fait sécher, toujours dans la capsule, et, comme celle-ci est tarée, l'augmentation de poids donne le poids du chloroplatinate.

Exemple :

Poids de matière empl., 100^{cc}.	1^{gr}
Poids des chlorures de potassium et de sodium	0,41881
Poids de chloroplatinate de potassium	1,07327
Poids de chlorure de potassium	$1,07327 \times 0,3048 = 0,32713$
Poids de potassium métallique.	$0,32713 \times 0,5235 = 0,17092$
Poids des chlorures de potassium et de sodium	0,41881
Poids du chlorure de potassium	0,32713
Chlorure de sodium ..	0,09168
Poids du chlorure de sodium.	0,09168
» du sodium métallique ..	$0,09168 \times 0,3932 = 0,03604$

L'alumine, la chaux et la baryte se rencontrent dans quelques cas spéciaux : on les dose par les procédés ordinaires.

Il est bien entendu qu'il faut tenir compte des incompatibilités, ne pas chercher la baryte quand on a décelé la présence de l'acide sulfurique, ni la chaux, quand le mélange contient de l'acide carbonique, etc.

TABLEAU N° I.

Composition d'un sulfocarbonate alcalin industriel.

Matières.		Pour 1 gramme.	Pour 100 parties.
Sulfure de carbone		0,11928	11,928
Acide sulfurique		0,00244	0,244
Acide hyposulfureux		0,05299	5,299
Soufre des monosulfures		0,06824	6,824
Soufre en excès		0,05115	5,115
Chlore		0,00354	0,354
Acide carbonique		0,00140	0,140
Silice		0,00048	0,048
Potassium métallique		0,17092	17,092
Sodium métallique		0,03604	3,604
Oxygène des bases	Sulfates	0,00048	0,048
	Carbonates	0,00050	0,050
	Hyposulfites	0,00883	0,883
Eau, par différence		0,48371	48,371
	Total	1,00000	100,000

TABLEAU N° II.

Composition d'un sulfocarbonate alcalin industriel.

Matières.	Pour 100 parties.
Sulfocarbonate de potassium anhydre	29,192
Polysulfures de potassium et de sodium	11,905
Hyposulfite de sodium	8,721
Sulfate de potassium	0,886
Chlorure de potassium	0,741
Carbonate de sodium	0,336
Silice	0,048
Eau	48,371
	100,200

Analyse d'un foie de soufre industriel.

Ce composé ne contenant pas de sulfure de carbone comme le précédent, le problème est par cela même simplifié.

Les principaux éléments qu'on rencontre dans les foies de soufre sont habituellement :

A. — *Composés sulfurés.*	B. — *Composés non sulfurés.*	
1° Acide hyposulfureux, S^2O^2.	Chlore.	
2° Acide sulfurique, SO^3.	Acide carbonique.	
3° Monosulfure alcalin, SM.	Potasse.	
4° Soufre en excès sur celui du monosulfure, S.	Soude.	
	Résidu insoluble dans l'eau.	Matières siliceuses, plus une petite quantité de sulfure de fer.
	Silice. Alumine. Chaux.	Dans quelques cas plus rares.

Prise d'essai, détermination du résidu insoluble dans l'eau. — On pèse 10 grammes de foie de soufre et on le dissout rapidement, à chaud, dans l'eau distillée; on filtre pour séparer le résidu insoluble dans l'eau; avec la liqueur de filtration et les eaux de lavage, on remplit jusqu'au trait une carafe jaugée, à l'émeri, de 1 litre.

On pèse le résidu après calcination :

Matière employée	10^{gr}
Poids du résidu insoluble (pour 1 gramme)......	$0^{gr},0179$

Dosage du soufre total. — On opère comme dans le cas d'un sulfocarbonate, sur 100 centimètres cubes de liqueur primitive qu'on fait bouillir avec de la potasse et de l'hypobromite de potassium; enfin on transforme en sulfate de baryum.

Exemple :

Matière employée, 100^{cc}...	1^{gr}
Poids du sulfate de baryum.	$4^{gr},3055$
Poids du soufre..........	$4^{gr},3055 \times 0,1373 = 0^{gr},591145$

Nota.—Dans ce cas on pourrait, vu la très-grande quantité de soufre, n'employer que 25 centimètres cubes de liqueur primitive; on multiplierait ensuite par 4 les résultats obtenus.

Dosage de l'acide sulfurique. — Opérer comme précédemment.

Exemple :

Matière employée, 100^{cc}......	1^{gr}
Poids du sulfate de baryum...	0,021
Poids de l'acide sulfurique.....	$0,021 \times 0,3433 = 0,0072$
Poids du soufre............	$0,0072 \times \frac{2}{5} = 0,0029$

Dosage de l'acide hyposulfureux. — Même marche que pour le sulfocarbonate.

Exemple :

Matière employée, 100^{cc}.....	1^{gr}
Liqueur d'iode employée.....	$11^{cc},9$
Poids de l'acide hyposulfureux	$0,01472 \times 11^{cc},9 = 0,17517$
Poids du soufre............	$0,17517 \times \frac{2}{5} = 0,11678$

Dosage du soufre du monosulfure. — Marche identique à la précédente.

Exemple :

Matière employée, 100^{cc}........................	1^{gr}
Liqueur d'iode employée dans le 2e titrage..........	$53^{cc},7$
Liqueur d'iode employée dans le 1er titrage..........	$11^{cc},9$
	$41^{cc},8$

Poids du soufre correspondant. $0,0245 \times 41,8 = 0,102535.$



Nota. — On pourrait ici, comme pour le dosage du soufre total, n'employer, pour le deuxième titrage, que 25 centimètres cubes de liqueur primitive : il suffirait de multiplier par 4 le nombre de centimètres cubes de liqueur d'iode consommée.

Calcul du soufre en excès. — On fait la somme des poids de soufre de

$$\left.\begin{array}{l} SO^3 = 0{,}002900 \\ S^2O^2 = 0{,}116780 \\ SM = 0{,}102535 \end{array}\right\} = 0{,}222215$$

Poids du soufre en excès... $\underbrace{0{,}591145}_{\text{Soufre total.}} - 0{,}222215 = 0{,}36893.$

Dosage du chlore. — Comme pour les sulfocarbonates.

Exemple :

Matière employée, 100cc	1gr
Poids en chlorure d'argent...	0,0145
Poids de chlore............	$0{,}0145 \times 0{,}2474 = 0{,}00359.$

Dosage de l'acide carbonique. — Comme pour les sulfocarbonates.

Exemple :

Matière employée, 100cc.....	1gr
Poids de sulfate de chaux...	0,0415
Poids de l'acide carbonique..	$0{,}0415 \times 0{,}03235 = 0{,}0134.$

Dosage de la silice et des bases. — Dans le foie de soufre analysé, il n'y a pas de silice; on dose le chlorure de potassium et de sodium comme précédemment.

Exemple :

Matière employée, 100^{cc}....	1^{gr}
Poids des chlorures de potassium et de sodium.......	0,686
Poids du chloroplatinate de potassium..............	0,323
Poids du chlorure de potassium.........	$0,323 \times 0,3053 = 0,09861$
Poids du potassium métallique	$0,323 \times 0,1601 = 0,05171$
» de K Cl et de Na Cl.....	0,68800
» de K Cl	0,09861
» de Na Cl	0,58739
Poids du sodium métallique..	$0,58739 \times 0,3931 = 0,23204$

S'il y avait dans le foie de soufre de la silice, de l'alumine et de la chaux, on les doserait par les méthodes ordinaires.

Avant de résumer en un tableau les résultats obtenus, remarquons que, les acides hyposulfureux, sulfurique et carbonique étant combinés aux bases, potasse et soude, il faut calculer les quantités d'oxygène contenues dans les hyposulfites, sulfates et carbonates.

Or, pour avoir le poids de l'oxygène combiné au potassium et au sodium, il suffit de prendre le $\frac{1}{5}$ du poids de l'acide sulfurique contenu dans ces sulfates ; soit

Poids de l'oxygène des bases (les sulfates alcalins) :

$$\frac{0,0072}{5} = 0,00144.$$

Il suffit de même de prendre les $\frac{4}{11}$ du poids de l'acide carbonique, soit

Poids de l'oxygène des bases (carbonates alcalins) :

$$0,0134 \times \frac{4}{11} = 0,487.$$

Enfin on obtiendra un résultat analogue en multipliant le poids de l'acide hyposulfureux par $\frac{1}{6}$.

Poids de l'oxygène des bases (hyposulfites alcalins) :

$$0,17517 \times \frac{1}{6} = 0,02919.$$

TABLEAU N° I.

Composition d'un foie de soufre industriel.

Matières.		Pour 1 gramme.	Pour 100 parties.
Résidu insoluble dans l'eau		0,01793	1,793
Acide hyposulfureux		0,17517	17,517
Acide sulfurique		0,00720	0,720
Soufre des monosulfures		0,10254	10,254
Soufre en excès		0,36893	36,893
Chlore		0,00359	0,359
Acide carbonique		0,01340	1,340
Potassium métallique		0,05171	5,171
Sodium métallique		0,23204	23,204
Oxygène des bases	Sulfates	0,00144	0,144
	Carbonates	0,00487	0,487
	Hyposulfites	0,02919	2,919
Total		1,00801	100,801

TABLEAU N° II.

Composition d'un foie de soufre industriel.

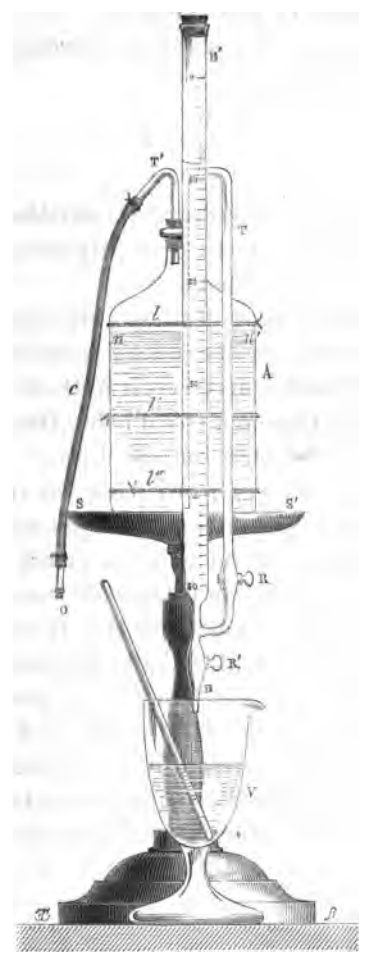
Matières.	Pour 100 parties.
Résidu insoluble dans l'eau	1,793
Chlorure de potassium	0,755
Carbonate de sodium	3,234
Sulfate de potassium	1,568
Hyposulfite de sodium	28,830
Polysulfure de potassium et de sodium	64,624
Total	100,804

Dosage spécial du sulfure de carbone dans les sulfocarbonates alcalins.

Les différentes méthodes employées pour le dosage rapide du sulfure de carbone dans les sulfocarbonates alcalins consistent, soit à chasser celui-ci de sa combinaison, à le recueillir et à mesurer son volume (David et Rommier), soit à procéder par perte de poids comme pour l'acide carbonique (Finot et Bertrand); soit enfin à le recueillir dans un liquide convenable et à évaluer l'augmentation de poids d'un appareil préalablement taré (Delachanal et Mermet). Dans une autre méthode, on recueille le sulfure de carbone dans une solution alcoolique de potasse et à l'aide d'une solution cupro-ammonique titrée, on évalue la proportion de xanthate de potassium formé, et conséquemment celle de sulfure de carbone (Gastine). Nous proposerons, comme étant beaucoup plus rapide, d'évaluer la quantité de sulfure de carbone existant à l'état de xanthate de potassium à l'aide de la liqueur titrée d'iode.

Dans une fiole à fond plat de 150 centimètres cubes de capacité, on introduit environ 1 gramme de sulfocarbonate de potassium et les eaux de lavage du tube qui a servi pour la pesée; on ajoute un excès de solution de sulfate de cuivre; puis on ferme avec un bouchon dans lequel passe un tube deux fois coudé à angle droit et effilé à son extrémité. On fait rendre l'extrémité effilée au fond d'une éprouvette étroite contenant la solution alcoolique de potasse, puis on fait bouillir pendant quelques minutes; le sulfure de carbone étant dégagé, on enlève rapidement l'appareil pour éviter l'absorption. On verse le xanthate de potassium et les eaux de lavage dans un grand verre à pied, et l'on y ajoute un petit excès d'acide acétique, puis de l'eau d'amidon; avec une burette graduée, on détermine le nombre n de centimètres cubes nécessaires pour obtenir la teinte bleue.

Titrage de la liqueur d'iode. — Dans un tube on introduit une solution alcoolique de potasse, on ferme, puis on



tare ; on ajoute ensuite quelques gouttes de sulfure de carbone, et l'on détermine l'augmentation de poids, c'est-à-dire la quantité p de sulfure de carbone. Dans un verre à pied, on verse le liquide et les eaux de lavage, puis un léger excès

d'acide acétique et de l'amidon; à l'aide de la burette graduée, on détermine le nombre N de centimètres cubes nécessaires pour la production de l'iodure bleu ; donc 1 centimètre cube de liqueur d'iode correspond à un poids de sulfure de carbone

$$\frac{P}{N} = \Sigma.$$

Dans l'expérience précédente, il suffit donc, pour avoir le poids de sulfure de carbone, de multiplier par Σ le nombre de centimètres cubes obtenu.

Pour terminer, nous décrirons un appareil qui nous rend de très-grands services pour l'exécution rapide de ces analyses : c'est un flacon réservoir A de 2 litres de capacité contenant notre liqueur titrée d'iode. Dans le goulot est un bouchon *b* de verre ou de liége, percé de deux trous : dans l'un de ces trous passe un tube T deux fois coudé; une des branches de ce tube plonge jusqu'au fond du flacon, l'autre descend extérieurement le long de la paroi, elle est munie d'un robinet de verre R; enfin elle se recourbe et vient se souder en B à la partie inférieure d'une burette de Mohr BB', munie d'un robinet spécial R'. Le deuxième trou du bouchon *b* laisse passer un tube T' terminé par un caoutchouc flexible *c*. Quand on veut remplir la burette, on ferme R' et l'on ouvre R, puis on souffle par l'extrémité O du caoutchouc, le liquide s'élève dans BB'; on ferme alors R et l'appareil est prêt à fonctionner.

SUR LE SULFURE DE MANGANÈSE;

PAR MM. PH. DE CLERMONT ET H. GUIOT.

La transformation du sulfure de manganèse de couleur chair en sulfure vert a déjà attiré à plusieurs reprises l'attention des chimistes et a été étudiée sans avoir été complétement expliquée; nous donnons ici une nouvelle contribution à cette question. Nos essais nous ont conduits à constater la production du sulfure vert, non-seulement dans des cas nouveaux, mais aussi à le préparer dans des réactions au moyen desquelles on avait affirmé ne jamais avoir observé sa formation.

Dans le cours de notre travail nous avons été amenés à reproduire quelquefois les expériences de M. Muck ([1]). Il nous est arrivé de confirmer certains de ses résultats et d'être en désaccord avec lui sur d'autres points.

Chauffé en vase clos à 250 degrés et même 305 degrés pendant quarante-huit heures, en présence d'une grande quantité d'eau, le sulfure rose ne subit aucune transformation, mais à 305 degrés, en présence d'une petite quantité d'eau, il y a production de sulfure vert.

Ces faits prouvent donc que la vapeur d'eau opère la transformation, tandis que l'eau liquide portée à de très-hautes températures reste sans action.

Si l'on chauffe à 300 degrés en tube scellé du sulfure rose sec, il ne subit point de changement de couleur.

La potasse en solution étendue aqueuse ou alcoolique chauffée à 150 degrés pendant douze heures avec du sulfure rose n'opère pas la transformation.

([1]) F. MUCK, *Zeitschrift für Chemie*, t. V, p. 580, et t. VI, p. 6.

Elle oxyde seulement en donnant de l'oxyde manganeux blanchâtre.

L'amalgame de sodium n'exerce sur le sulfure rose d'autre action qu'une action oxydante due à la formation de soude. L'oxydation est beaucoup plus forte que par le contact d'une simple solution de soude même concentrée.

Si l'on chauffe à l'air libre et à l'ébullition du sulfure rose en présence d'un grand excès d'ammoniaque et en ayant soin de remplacer sans cesse l'alcali évaporé, on n'obtient aucune transformation au bout de cinq heures.

Mais, si l'on chauffe à 220 degrés en tube scellé à la lampe du sulfure rose avec de l'ammoniaque, il se produit au bout de vingt heures du sulfure vert.

Chauffé en tube scellé à 250 degrés pendant vingt-quatre heures avec du chlorhydrate d'ammoniaque en cristaux et de la chaux vive, le sulfure rose ne change pas. Ce fait doit surprendre et indique que le gaz ammoniac n'agit pas sous pression, à moins d'être en présence de l'eau. Un courant de gaz ammoniac au contraire, ainsi que nous l'avons constaté, transforme en vert le sulfure rose chauffé par un bec de Bunsen.

Si l'on dissout à froid et à l'ébullition du sulfure de manganèse dans de l'oxalate d'ammoniaque, on obtient après filtration une liqueur jaune contenant du sulfhydrate d'ammoniaque et de l'oxalate de manganèse. Cette solution froide, précipitée par du sulfhydrate d'ammoniaque, donne du sulfure rose.

Si l'on fait bouillir, le sulfure rose passe au vert au bout d'un certain temps. Si l'on ajoute préalablement de l'ammoniaque, la précipitation par un excès de sulfhydrate d'ammoniaque n'a plus lieu à froid; mais, en faisant bouillir, il se précipite du sulfure rose qui passe rapidement au vert. Si l'on précipite cette même liqueur jaune bouillant, on obtient un sulfure jaune qui passe au vert au bout d'un certain temps d'ébullition. Ce précipité est à peu près sem-

blable à celui obtenu en présence du chlorhydrate d'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque.

L'action de l'oxalate d'ammoniaque sur le sulfure de manganèse a été étudiée par M. How [1] et M. Muck, mais en présence du chlorhydrate d'ammoniaque. Leurs résultats diffèrent des nôtres et doivent être attribués uniquement à l'influence du chlorhydrate d'ammoniaque.

Le sulfure rose, chauffé en vase clos avec un excès d'une dissolution d'oxalate d'ammoniaque, ne change pas, mais, si l'on répète l'expérience en mettant le sulfure en excès, il passe au vert.

Le sulfate d'ammoniaque dans les mêmes conditions, à 300 degrés en vase clos, en petite ou en grande quantité, ne donne jamais que du sulfure rose.

Le carbonate et le phosphate d'ammoniaque, chauffés avec du sulfure rose en vase clos à 300 degrés, donnent, le premier du carbonate de manganèse, le second du phosphate de manganèse.

Le chlorure de potassium, chauffé en tube scellé à 200 degrés pendant vingt-quatre heures avec le sulfure rose, donne un produit blanchâtre.

Si l'on fait bouillir du sulfure rose avec de l'acide sulfhydrique en solution concentrée, on n'obtient aucune transformation; mais, contrairement à l'affirmation de M. Muck, en vase clos à 220 degrés pendant vingt-quatre heures, du sulfure rose avec une solution d'acide sulfhydrique se transforme en vert.

Les sulfures alcalins, ni à l'air libre ni à haute température en vase clos, n'agissent sur le sulfure rose. Le sulfhydrate de sulfure de potassium le fait devenir violet. Dans ce cas, il s'attache aux parois du tube.

Le sulfure de sodium ou de potassium, additionné d'une

---

(1) *Chemical News*, t. XIX, p. 137.

quantité même faible de sulfhydrate d'ammoniaque, le transforme complétement et avec facilité en vert, si l'on agit en tube scellé et en présence d'un excès du mélange.

M. Muck prétend n'avoir jamais pu transformer le carbonate de manganèse en sulfure vert. Or nous avons chauffé du carbonate de manganèse bien lavé obtenu par précipitation du chlorure de manganèse par le carbonate de soude pur, avec un excès de sulfhydrate d'ammoniaque à l'air libre et, au bout de dix à quinze minutes d'ébullition, nous avons parfaitement bien obtenu un sulfure d'un beau vert. En chauffant à 200 degrés en vase clos pendant quelques heures avec du sulfhydrate d'ammoniaque, la transformation est complète.

Avec les sulfures alcalins, on ne peut jamais obtenir que du sulfure rose. En tube scellé à 200 degrés, en présence d'un mélange de sulfhydrate d'ammoniaque et de sulfure alcalin, le carbonate de manganèse se transforme en sulfure vert. L'acide sulfhydrique n'agit ni à l'air libre, ni à haute température en vase clos.

Si l'on fait passer un courant d'acide carbonique ou d'ammoniaque bien desséché à travers un tube chauffé dans lequel on a placé une petite nacelle remplie de sulfure rose, la transformation en vert s'opère rapidement à la température produite par un bec de Bunsen. Le sulfure, à la fin de l'opération, est vert gris et redevient d'un beau vert clair en se refroidissant dans le courant de gaz.

M. Geuther [1] a prétendu que la congélation changeait le sulfure rose en sulfure vert. M. Muck a affirmé le contraire. Nous avons répété et varié ces expériences et dans aucun cas nous n'avons pu confirmer l'observation de M. Geuther. Voici les essais que nous avons faits. Nous

---

[1] *Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaften*, t. II, p. 127.

avons plongé dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin à — 15 degrés des tubes contenant :

1° Du sulfure rose précipité d'une solution concentrée de sulfate manganeux avec un excès de $(AzH^4)^2S$;

2° Du sulfure rose précipité d'une solution étendue de sulfate manganeux avec un excès de sulfhydrate d'ammoniaque ;

3° Du carbonate de manganèse avec un excès de sulfhydrate d'ammoniaque ;

4° Du sulfure rose avec de l'ammoniaque ;

5° Du sulfure rose avec du chlorhydrate d'ammoniaque ;

6° Du chlorure manganeux avec des sulfures alcalins.

Au bout de deux heures, il ne s'était produit aucun passage au vert. Retirés du mélange réfrigérant et ramenés à la température ordinaire, les nos 1 et 2 ont passé au vert. La congélation, loin de produire la transformation, s'arrête donc complétement.

M. Muck voit dans le sulfure vert un oxysulfure. Nous avons fait quelques expériences qui indiquent clairement que c'est un sulfure. Si l'on ajoute de l'eau préalablement bouillie et ainsi privée d'oxygène à du sulfure rose, qu'on introduise le tout dans une éprouvette remplie de mercure et bien exempte de toute trace d'air, on voit, après addition de sulfhydrate d'ammoniaque, le sulfure rose devenir peu à peu vert dans ce milieu privé absolument d'air et d'oxygène.

Du reste, en répétant cette opération en présence d'un volume déterminé d'air sur la cuve à mercure, on ne constate pendant la transformation au vert aucune diminution du volume de l'air.

M. Muck a indiqué que le sulfure vert renferme 7 pour 100 d'eau sans dire dans quelles conditions il a fait l'analyse et aucun auteur n'a parlé de la composition du sulfure rose. Nous avons donc envisagé la question au point de vue de la quantité d'eau que renferment les sulfures rose et

vert. Nous avons desséché pendant longtemps à 105 degrés au bain d'huile, dans un courant continu d'hydrogène, pour éviter l'oxydation, du sulfure vert. Nous avons ensuite pesé exactement une portion. Cette portion a été placée dans une nacelle et chauffée dans un courant d'acide sulfhydrique pendant trois heures. Après ce temps nous avons laissé refroidir dans le courant d'acide sulfhydrique puis pesé. Le poids n'avait varié que d'une façon insignifiante.

	gr
Poids du sulfure vert desséché à 105 degrés dans un courant d'hydrogène	0,279
Poids après calcination dans un courant d'acide sulfhydrique	0,2775
Différence	0,0015

Cette faible différence doit sans aucun doute être attribuée à des erreurs d'expériences et l'on doit conclure que le sulfure vert, desséché à 105 degrés dans un courant d'hydrogène, est anhydre.

Le sulfure rose, au contraire, est un hydrate; en voici la preuve. Nous avons répété l'opération sur le sulfure rose, c'est-à-dire en le desséchant à 105 degrés dans le courant d'hydrogène et ensuite en le calcinant dans un courant d'acide sulfhydrique, et nous avons constaté une perte de 9 pour 100 dans la transformation en vert par la calcination. Voici les résultats :

	gr
Sulfure rose desséché à 105 degrés dans un courant d'hydrogène	0,356
Sulfure rose chauffé dans le courant d'acide sulfhydrique et devenu vert	0,324

Perte de poids = 0gr,032, correspondant à 9 pour 100 d'eau.

On doit donc en conclure que le sulfure rose desséché à 105 degrés contient 9 pour 100 d'eau.

Si l'on fait dessécher dans le vide du sulfure vert jusqu'à

ce qu'il ne perde plus de son poids et qu'ensuite on le chauffe dans un courant d'acide sulfhydrique, on constate une diminution de poids qui correspond à 13,39 pour 100. Voici les expériences :

Sulfure vert desséché dans le vide	1^{gr},314
Sulfure vert chauffé dans un courant d'acide sulfhydrique	1,138
Différence	0,176

Le sulfure vert desséché dans le vide retient donc 13,39 pour 100 d'eau. Si l'on répète la même opération avec du sulfure rose, la perte de poids est plus considérable et correspond à 18,84 pour 100.

Voici les données numériques :

Sulfure rose desséché dans le vide	1^{gr},194
Sulfure rose chauffé dans un courant d'acide sulfhydrique et devenu vert	0,969
Différence	0,225

Le sulfure rose desséché dans le vide contient donc 18,84 pour 100 d'eau. Il est donc bien établi que, dans tous les cas, le sulfure rose est toujours plus hydraté que le sulfure vert.

La différence qui existe d'une façon continue entre les deux sulfures se manifeste aussi dans leur solubilité dans les sels ammoniacaux. En effet, nous avons recherché la solubilité des sulfures rose et vert dans le chlorhydrate d'ammoniaque, et de nos expériences il ressort que le rose est beaucoup plus soluble que le vert.

Pour cela nous avons dissous du sulfure vert dans une solution de chlorhydrate d'ammoniaque saturée à 12 degrés. On a pris 100 centimètres cubes de cette solution dans laquelle on a précipité le sulfure par $(AzH^4)^2S$. Le précipité obtenu bien lavé a été dissous dans de l'acide chlor-

hydrique étendu et l'on a précipité la dissolution par le carbonate de soude pur.

Le carbonate de manganèse obtenu a été calciné, puis pesé à l'état d'oxyde brun. Nous avons trouvé que les 100 centimètres cubes contenaient 0,0770 d'oxyde brun, correspondant à 0,0877 de sulfure de manganèse.

En répétant le dosage avec le sulfure rose, on trouve que 100 centimètres cubes de la même solution de chlorhydrate d'ammoniaque saturée à 12 degrés dissolvent 0,430 de sulfure rose, c'est-à-dire 5 fois plus environ que la quantité de sulfure vert dissoute.

On sait que le sulfure rose est amorphe, tandis que le sulfure vert est cristallisé. Ce fait nous avait porté à croire que peut-être cette transformation était accompagnée d'un phénomène de phosphorescence; nous avons répété la transformation de sulfure rose en sulfure vert par différents moyens dans l'obscurité complète et après insolation et en aucun cas nous n'avons observé production de lumière.

Le sulfure de manganèse, principalement la modification verte, résiste à l'oxydation lorsqu'il se trouve dans un liquide ou qu'il est sec; mais il s'oxyde avec une rapidité remarquable dans certaines circonstances que nous rapportons ici : si l'on vient à comprimer du sulfure vert bien lavé et encore humide et qu'on le pulvérise ensuite, soit immédiatement, soit une heure ou deux après, il se développe aussitôt et graduellement une élévation de température qui, pour un poids de 10 grammes de matière environ, atteint 60 degrés et qu'accompagne un dégagement de vapeur d'eau. Il en est de même pour le sulfure rose.

Nos recherches nous amènent donc à conclure que les sulfures de manganèse rose et vert doivent être considérés comme le même corps à différents degrés d'hydratation; à ce caractère il faut ajouter la couleur, la forme extérieure et la solubilité dans les sels ammoniacaux, qui ne sont pas les mêmes pour les deux sulfures.

Nous avons cherché aussi à ramener au rose le sulfure vert, mais sans aucun succès. Voici, du reste, les essais que nous avons faits. L'eau en vase clos, à aucune température, n'agit sur le sulfure vert.

A haute température et en tube scellé le sulfure vert n'éprouve point de modification.

L'ammoniaque et l'acide sulfhydrique en vase clos à 250 degrés n'agissent pas davantage.

La congélation ne ramène pas au rose le sulfure vert.

L'hydrogène dégagé par l'amalgame de sodium ne détermine aucun changement de couleur.

SUR L'ACTION ÉLECTROMAGNÉTIQUE DE LA CONVECTION ÉLECTRIQUE;

PAR M. H. ROWLAND,
De l'Université d'Hopkins, à Baltimore.

RAPPORT DE M. HELMHOLTZ A L'ACADÉMIE DE BERLIN [1].

(Traduit par M. BERTIN.)

M. Helmholtz désigne sous le nom de *convection électrique* le transport de l'électricité par le mouvement des conducteurs pondérables. Dans son dernier travail sur la théorie de l'électrodynamique [2], il avait proposé des expériences pour décider si la convection électrodynamique, c'est-à-dire si le mouvement d'un conducteur électrisé est équivalent au mouvement de l'électricité dans un corps conducteur,

(1) *Monatsbericht* du 16 mars 1876, p. 211 à 216.
(2) *Monatsbericht* du 17 juin 1875, p. 405.

comme la théorie de M. W. Weber le suppose. Ces expériences, exécutées par M. Schiller, avaient donné un résultat négatif, lorsque M. Rowland vint lui proposer un plan détaillé d'expériences nouvelles, et les exécuta dans son laboratoire avec un plein succès.

Le corps électrisé mobile était un disque en ébonite (caoutchouc durci) de $21^c,1$ de diamètre et de $\frac{1}{2}$ centimètre d'épaisseur, pouvant tourner rapidement (jusqu'à 61 fois par seconde) autour d'un axe vertical, fixé momentanément en son milieu. Ce disque était doré des deux côtés, mais la dorure n'allait pas jusqu'à l'axe, qui restait isolé. Tout auprès, au-dessus et au-dessous, se trouvaient fixés deux disques de verre de $38^c,9$ de diamètre, percés d'un trou pour laisser passer l'axe du disque tournant. Les disques de verre étaient dorés d'un côté suivant un anneau de 24 centimètres de diamètre extérieur et de $8^c,9$ de diamètre intérieur. La face dorée était le plus souvent tournée du côté du disque d'ébonite. Les deux faces dorées devaient être mises en communication avec la terre, pendant que le disque d'ébonite, tournant entre elles, recevait l'électricité d'une pointe placée à deux tiers de millimètre de son bord, et qui communiquait avec l'armature d'une grande batterie isolée. Un commutateur permettait de faire communiquer tantôt l'une, tantôt l'autre armature de la batterie, soit avec le disque d'ébonite, soit avec la terre. Le fer avait été soigneusement éloigné de la construction de l'appareil.

Immédiatement au-dessus du disque de verre supérieur se trouve suspendu un système astatique très-sensible, complétement renfermé dans une boîte en laiton communiquant avec la terre. Les deux aiguilles du système avaient $1^c,5$ de long; elles étaient éloignées de $17^c.98$. Leur déviation se lisait à la lunette, par réflexion, sur un miroir. L'ouverture devant le miroir était protégée par un cône métallique creux contre l'influence électrique extérieure.

On s'est assuré que le plateau d'ébonite chargé avec la grande batterie n'exerce aucune action sur les deux aiguilles, tant qu'il est en repos.

Mais il n'en est pas de même du magnétisme de rotation exercé par l'axe en laiton, quand il tourne rapidement, sans que le plateau d'ébonite soit électrisé. Pour se débarrasser de cette influence, il suffisait d'électriser l'ébonite en deux sens contraires à l'aide du commutateur de la batterie, tout en lui conservant la même vitesse de rotation. La position d'équilibre de l'aiguille se déplaçait alors de 5 à 7,5 divisions, et par conséquent l'arc d'oscillation correspondant au renversement de l'électrisation était de 10 à 15 divisions de l'échelle. C'est du moins le résultat que nous avons obtenu dans des centaines d'observations qui ont duré plusieurs semaines, pendant lesquelles l'appareil a reçu des perfectionnements successifs. Quant au sens de la déviation des aiguilles, dont la longueur était perpendiculaire au rayon du disque tournant, il était toujours le même que celui qu'aurait produit un courant électrique parcourant le disque d'ébonite dans le sens de la rotation, quand le disque était électrisé positivement, ou en sens contraire quand le disque était électrisé négativement.

Rien n'était changé quand on faisait des découpures radiales dans la dorure du disque d'ébonite, de manière à empêcher la formation des courants circulaires à sa surface. On a aussi remplacé l'ébonite par un disque de verre mince, électrisé par des pointes, comme ceux de la machine de Holtz, et tournant au-dessus d'un seul plateau de verre doré communiquant avec la terre, afin d'attirer sur le disque la plus grande quantité possible d'électricité. La déviation fut de même sens que précédemment, seulement elle était plus faible, parce que les conditions d'une forte électrisation n'étaient pas aussi parfaites.

Pour comparer l'effet de l'électricité transportée par

convection avec celle que parcourt un conducteur, les expériences ont été établies de la manière suivante.

Le disque d'ébonite fut doré à nouveau et la couche d'or divisée par des traits circulaires en anneaux isolés les uns des autres. L'anneau intérieur fut relié à l'axe; les autres ne pouvaient pas s'électriser un peu fortement sans se décharger sur les voisins par de courtes étincelles. Deux plaques électrisées, en forme de secteur, mais qui n'arrivaient pas jusqu'à l'axe, furent placées en face du disque tournant, l'une au-dessus, l'autre au-dessous. Dans ces conditions ces plaques produisaient, par induction électrostatique, de l'électricité dans le secteur comprenant les segments annulaires de la couche d'or placés entre elles, et cette électricité était entraînée par le mouvement du disque. Quand c'était de l'électricité positive, elle devenait libre dans le secteur induit sur le bord antérieur dans le sens de la rotation, pendant que sur le bord postérieur, de nouvelle électricité positive étant continuellement dissimulée, c'était l'électricité négative attirée qui devenait libre.

Dans ces circonstances, l'électricité positive devait circuler du bord antérieur au bord postérieur du secteur, d'où l'on voit que dans chaque anneau elle avait à prendre deux chemins entre lesquels elle se partageait dans le rapport inverse de leurs résistances. Si le secteur inducteur embrasse $\frac{1}{n}$ de la circonférence, les résistances des chemins intérieurs et extérieurs au secteur sont comme $1 : n-1$, et par conséquent le secteur sera parcouru par une portion du courant égale à $\frac{n-1}{n}$, tandis que la partie $\frac{1}{n}$ passera à l'extérieur. Par la convection il sera transporté en sens contraire du courant dans le secteur une quantité correspondant à la somme des deux courants, c'est-à-dire à 1. Si donc le mouvement de convection de l'électricité agit comme le mouvement de conduction, il y aura dans le

secteur le mouvement composant

$$1 - \frac{n-1}{n} = \frac{1}{n};$$

si au contraire l'un des mouvements l'emporte sur l'autre, l'excédant doit se montrer dans un sens ou dans l'autre.

L'expérience a montré que, si le secteur est petit ($\frac{1}{8}$ de la circonférence), la petite différence entre la convection 1 et la conduction $\frac{7}{8}$ ne pouvait pas être observée et ne pouvait pas l'être sûrement, de sorte que, si les deux forces sont encore plus voisines, l'effet électrodynamique de l'une détruit sensiblement celle de l'autre.

Quand au contraire le secteur est un demi-cercle, le courant supposé a pu être observé même dans la partie libre du disque; mais il a été trop faible pour être mesuré exactement.

Par suite de la petitesse des effets électrodynamiques observés dans les expériences primitives, où le disque était électrisé et recouvert sur toute sa surface de plaques induites, le calcul théorique de la grandeur de l'action, au moyen des valeurs absolues connues des constantes électrodynamiques, ne pouvait donner que des valeurs d'une concordance imparfaite. Cependant ce calcul a été fait par M. Rowland.

Le rapport dans lequel l'action magnétique de la terre était diminuée par la disposition astatique des aiguilles fut déterminé par la durée d'oscillation du système, quand les aiguilles étaient astatiques et quand elles étaient dirigées dans le même sens.

La valeur du potentiel électrique dans la batterie et dans le disque tournant fut déterminée par la loi de Thomson sur la longueur des étincelles, ce qui a paru suffisant dans le cas actuel.

Avant et après chaque expérience, une petite bouteille de Leyde fut chargée avec la batterie de neuf grandes bou-

teilles, qui contenait la provision d'électricité, et l'on détermina la longueur des étincelles qu'elle pouvait donner.

La vitesse de rotation était réglée par la position des boules d'un régulateur à force centrifuge qui était placé sur les axes à petite vitesse du moteur. Le calcul de la vitesse, d'après la grandeur des poulies, coïncidait parfaitement avec la mesure au moyen d'une sirène placée sur l'axe à grande vitesse.

Dans la détermination de la distribution électrique sur le disque et de son action directrice électromagnétique, on calcula l'excès de charge qui se trouvait au bord du disque, comme si le disque était infiniment mince, et comme si cette charge était concentrée dans un fil infiniment mince, deux hypothèses qui ne sont qu'approchées, mais qui étaient suffisantes à cause de la petitesse de la zone dorée.

L'effet sur l'aiguille supérieure était à peu près 50 fois plus petit que sur l'aiguille inférieure.

La composante horizontale du magnétisme terrestre fut supposée égale à 0,182 (le centimètre, le gramme et la seconde étant pris pour unités) ; M. Rowland supposa la constante électrodynamique égale à 28800 millions, d'après les déterminations de Maxwell : elle serait de 31074 millions, d'après Weber. Les lettres M et W désignent les résultats calculés avec les deux coefficients.

Je donne ici seulement le résultat du calcul de trois séries d'expériences faites dans les meilleures conditions. Les expériences étaient faites avec des rotations en sens contraires ; pour chacune d'elles trois lectures, dont la seconde était faite avec une électrisation du disque inverse de ce qu'elle était dans la première et la seconde.

		I. Dix expériences.	II. Quatre expériences.	III. Cinq expériences.
Différence moyenne de la position d'équilibre du système astatique en parties de l'échelle		6,735	7,50	7,60
Longueur des étincelles		0,2845	0,2955	0,2926
Force électrodynamique agissant sur le système astatique	observée	0,00000327	0,00000317	0,00000339
	calculée M.	0,00000337	0,00000349	0,00000355
	calculée W.	0,00000311	0,00000322	0,00000328

L'accord doit être considéré comme suffisant, puisqu'il s'agit de mesurer une force qui est seulement $\frac{1}{50000}$ de la force magnétique terrestre, d'autant plus que dans deux des séries les valeurs observées sont comprises entre les deux valeurs calculées avec les deux constantes différentes de Maxwell et de Weber.

Quant à la conclusion à tirer de ces expériences pour la théorie de l'électrodynamique, on peut dire qu'elles confirment les hypothèses de Weber. Mais elles s'accordent aussi avec la théorie de Maxwell, et elles pourraient encore se déduire de la théorie du potentiel considérée dans ses rapports avec la polarisation diélectrique des isolateurs.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LE BLÉ HUILÉ OU GRAISSÉ;

PAR M. ISIDORE PIERRE,
Directeur de la Station agronomique de Caen.

Le blé est quelquefois soumis à certaines préparations qui en modifient notablement les qualités apparentes, et pourraient, jusqu'à un certain point, être qualifiées de frauduleuses.

On sait, par exemple, qu'un bon blé, bien sec, doit être

coulant dans la main, et celle-ci peut aisément alors pénétrer sans effort dans le sac, jusqu'à plusieurs décimètres de profondeur. On dit alors que le blé a *de la main.*

En général, un pareil blé a aussi une belle nuance franche, et l'on dit alors que le blé a *de l'œil.*

Un des caractères des bons blés est donc d'avoir de l'œil et de la main.

Un blé qui remplit naturellement cette double condition jouit, en outre, de la propriété d'être lourd, c'est-à-dire d'avoir un poids assez considérable à l'hectolitre.

Aussi a-t-on cherché, par des manœuvres que nous trouvons blâmables, de donner cette apparence et ces qualités à des blés qui ne les possèdent pas naturellement, et le moyen le plus généralement employé consiste à enduire le blé d'une petite quantité d'huile, et particulièrement d'huile d'olive ou de toute autre huile comestible exempte de mauvais goût, en graissant la pelle destinée à remuer le blé. Quelquefois encore, au lieu de graisser la pelle avec de l'huile, on la graisse avec une couenne de lard.

J'ai pensé qu'il pouvait y avoir quelque intérêt à étudier de plus près quelques-unes des conséquences d'une pareille addition faite dans des proportions diverses et déterminées ; je vais résumer brièvement les résultats auxquels ce travail m'a conduit.

L'addition d'une douzaine de grammes d'huile, par hectolitre, suffit pour communiquer, à un blé ordinaire, plus d'œil et de main que n'en a un bon blé, et la main peut pénétrer sans effort dans le sac jusqu'à 25 ou 30 centimètres, et souvent même jusqu'à une plus grande profondeur. Le blé acquiert alors un brillant qu'il n'avait pas au même degré auparavant.

Lorsqu'on dépasse notablement cette dose de 12 grammes par hectolitre, le blé paraît comme glacé et verni.

J'ai soumis à ce traitement deux échantillons des prin-

cipales variétés de blé de la plaine de Caen, du blé *chicot* (sans barbe) et du *franc-blé* (barbu), et j'ai fait varier les proportions d'huile d'olive employées entre $12^{gr},5$ et 750 grammes par hectolitre de blé.

Influence du graissage sur le poids de l'hectolitre.

J'opérais à la fois sur un décalitre, et, pour répartir l'huile aussi bien que possible dans toute la masse, on la déposait, par très-petites quantités à la fois, sur une spatule de porcelaine vernie, avec laquelle on brassait soigneusement le blé, pour bien disséminer l'huile partout. L'opération se faisait dans une grande terrine de porcelaine vernie qui offrait l'avantage de ne pas absorber l'huile.

Le blé était mesuré et pesé dans une carafe de verre, d'un litre, exactement jaugée. Il est inutile d'ajouter que le poids du litre de blé s'obtenait en prenant la différence des poids de la carafe vide et de la carafe pleine jusqu'au trait de jauge marqué sur son col.

Le poids du litre était déterminé dans trois conditions différentes :

1° En remplissant la carafe de manière à éviter autant que possible un tassement du grain ;

2° En remplissant la carafe jusqu'au trait de jauge sous l'influence de trois bonnes secousses ;

3° Enfin en tassant le blé par un assez grand nombre de secousses, jusqu'à ce que le poids du contenu de la carafe cessât d'augmenter.

Avec de l'habitude on parvient à obtenir, pour chacune de ces pesées faites sur le même blé, des nombres suffisamment concordants.

J'ai obtenu ainsi les résultats ci-après consignés :

Sur du blé chicot

	kg
Poids de l'hectolitre à l'état naturel, c'est-à-dire avant l'huilage et sans tassement	76,5
Poids après trois secousses	80,0
Tassé jusqu'à refus	81,3

Blé huilé dans la proportion de 12^{gr},5 d'huile par hectolitre de grain.

	kg
Avant tassement	77,6
Après trois secousses	80,4
Tassé jusqu'à refus	82,5

Blé huilé dans la proportion de 25 grammes d'huile par hectolitre.

	kg
Poids avant tassement	77,3
» après trois secousses	80,2
» après tassement jusqu'à refus	82,3

Blé huilé dans la proportion de 50 grammes par hectolitre.

	kg
Poids avant tassement	77,4
» après trois secousses	81,0
» tassé jusqu'à refus	83,9

Blé huilé dans la proportion de 75 grammes par hectolitre.

	kg
Poids avant tassement	78,5
» après trois secousses	81,2
» tassé jusqu'à refus	84,0

Blé huilé dans la proportion de 100 grammes par hectolitre.

	kg
Avant tassement	78,5
Après trois secousses	81,1
Tassé jusqu'à refus	85,0

Blé huilé dans la proportion de 125 grammes par hectolitre.

	kg
Poids sans tassement	77,7
» après trois secousses	81,7
» tassé jusqu'à refus	84,8

On a laissé le blé abandonné à lui-même pendant trois semaines : il avait perdu beaucoup de main, et le poids de l'hectolitre avait subi une très-notable diminution, comme cela résulte des nombres ci-après :

Poids de l'hectolitre avant tassement......	76,2
» après trois secousses.	79,7
» tassé jusqu'à refus...	82,5

Ces diminutions doivent être attribuées à l'épaississement de l'huile.

On a porté de 125 à 175 grammes la dose d'huile par hectolitre et l'on a obtenu :

Poids de l'hectolitre avant tassement......	76,4
» après trois secousses..	79,8
» tassé jusqu'à refus...	84,6

Blé huilé dans la proportion de 275 grammes par hectolitre.

Poids avant tassement	75,4
» après trois secousses	79,3
» tassé jusqu'à refus	85,2

Blé huilé dans la proportion de 325 grammes par hectolitre.

Poids avant tassement	75,5
» après trois secousses	78,9
» tassé jusqu'à refus	84,9

Blé huilé dans la proportion de 375 grammes par hectolitre.

Poids avant tassement	75,4
» après trois secousses	78,9
» tassé jusqu'à refus	84,7

Blé huilé dans la proportion de 450 grammes par hectolitre.

	kg
Poids avant tassement............	75,3
» après trois secousses........	78,7
» tassé jusqu'à refus..........	85,2

NOUVEAUX ESSAIS SUR UN AUTRE ÉCHANTILLON DE BLÉ CHICOT PEU DIFFÉRENT DU PRÉCÉDENT.

Blé huilé dans la proportion de 450 grammes par hectolitre en une seule fois.

Poids avant tassement............	77,6
» après trois secousses.........	81,0
» tassé jusqu'à refus..........	86,0

Blé huilé dans la proportion de 600 grammes par hectolitre.

Poids avant tassement............	78,0
» après trois secousses........	81,3
» tassé jusqu'à refus..........	87,0

En portant à 750 grammes par hectolitre la proportion d'huile, les résultats ont été sensiblement les mêmes, et l'on n'a pas cru devoir pousser plus loin les essais dans ce sens.

ESSAIS SUR LE FRANC BLÉ.

Grain pris à l'état naturel.

Poids de l'hectolitre avant tassement.	78,8
» après trois secousses........	82,3
» tassé jusqu'à refus..........	84,9

Blé huilé dans la proportion de 12gr,5 par hectolitre.

Poids avant tassement............	78,3
» après trois secousses........	82,0
» tassé jusqu'à refus..........	85,6

Blé huilé dans la proportion de 25 grammes par hectolitre.

	kg
Poids avant tassement............	78,2
» après trois secousses........	82,5
» tassé jusqu'à refus..........	85,8

Blé huilé dans la proportion de 50 grammes par hectolitre.

Poids avant tassement............	78,2
» après trois secousses........	82,4
» tassé jusqu'à refus..........	85,4

Blé huilé dans la proportion de 75 grammes par hectolitre.

Poids avant tassement............	78,1
» après trois secousses.........	82,5
» tassé jusqu'à refus..........	85,1

Blé huilé dans la proportion de 100 grammes par hectolitre.

Poids avant tassement............	78,0
» après trois secousses........	81,9
» tassé jusqu'à refus..........	85,0

Blé huilé dans la proportion de 125 grammes par hectolitre.

Poids avant tassement............	78,2
» après trois secousses.........	82,1
» tassé jusqu'à refus..........	85,6

Blé huilé à la dose de 225 grammes par hectolitre.

Poids avant tassement............	77,0
» après trois secousses........	80,5
» tassé jusqu'à refus..........	84,4

Après huit jours d'exposition à l'air, on l'a huilé de nouveau de manière à porter la dose totale à 325 grammes par hectolitre.

Poids avant tassement............	75,5
» après trois secousses........	78,7
» tassé jusqu'à refus...........	82,1

Huilé dans la proportion de 375 grammes par hectolitre.

Poids avant tassement		kg 76,0
»	après trois secousses	79,3
»	tassé jusqu'à refus	85,0

Blé huilé dans la proportion de 450 grammes par hectolitre.

Poids avant tassement		75,4
»	après trois secousses	79,2
»	tassé jusqu'à refus	85,2

De l'ensemble de ces déterminations comparatives il semble résulter plusieurs conséquences, entre autres les suivantes :

Pour le blé chicot et pour le franc blé, le graissage a eu pour effet, indépendamment de l'œil et de la main, de faciliter le tassement, c'est-à-dire de permettre à un plus grand poids de blé de se loger dans une même mesure, dans un hectolitre par exemple. Cette augmentation, dans une série d'expériences sur le blé chicot, a pu s'élever jusqu'à 5^{kg},7 par hectolitre, soit à plus de 7 pour 100, lorsqu'on s'arrangeait de manière à obtenir le plus grand tassement possible.

La différence était beaucoup moindre et ne dépassait pas 1,6 pour 100 lorsqu'on se bornait à faciliter le tassement par trois secousses seulement.

En évitant le tassement, on arrivait à des différences du même ordre.

Avec le franc blé tassé jusqu'à refus, le maximum de la différence s'est élevé à 4,5 pour 100.

La différence était insignifiante après trois secousses.

Lorsqu'on évitait soigneusement le tassement, il semblait que le poids de l'hectolitre diminuât plutôt que d'augmenter, à mesure que la proportion d'huile devenait plus considérable, surtout avec les doses les plus élevées.

Lorsqu'on abandonne à l'air pendant trois ou quatre se-

maines le grain huilé, il devient moins coulant, par suite de l'épaississement de l'huile, et se comporte à peu près comme au commencement de la première période de graissage sous l'influence de nouvelles additions d'huile.

En somme, l'huilage du blé ne produit son effet que pendant un temps assez limité, et la glaçure qui en est la conséquence appelle trop aisément l'attention pour que cette pratique puisse passer à l'état de fraude courante.

Quelles peuvent être, à divers points de vue, les conséquences de ce graissage?

D'abord, au point de vue de la vente au marché, si le graisseur vend son blé au poids, il n'y gagnera rien, puisque la faible augmentation de poids sera due à l'addition d'une matière d'un prix supérieur à celui du blé.

S'il vend à la mesure, au même prix qu'avant le graissage, il y perdra, puisque le blé foisonnera moins.

Il n'aurait donc chance de trouver quelque bénéfice que dans une augmentation du prix de l'hectolitre, augmentation qui pourrait être la conséquence d'un plus brillant aspect du grain; mais il n'arrivera presque jamais que l'acheteur s'y laisse tromper.

Enfin l'effet produit sur le blé quant aux qualités apparentes qu'on se propose de lui donner est presque indépendant de la quantité d'huile employée.

Supposons que le blé ainsi traité soit destiné par l'acheteur à servir de semence, comme on a quelquefois annoncé que les graines imprégnées d'huile peuvent perdre leurs facultés germinatives et comme je ne connais pas d'expériences de ce genre faites sur le blé, j'ai pensé qu'il pouvait y avoir quelque intérêt à chercher si le blé huilé comme celui qui a servi aux précédents essais perd de sa faculté germinative, et dans quelle mesure.

Les essais faits dans ce but, dans la chambre de germination de la station, ont donné les résultats suivants :

1° Avec le blé chicot.

			Sur 100 grains.
Huilé à	12gr,5 par hectolitre, il a germé.....		100 grains
»	à 25	»	97 »
»	à 100	»	97 »
»	à 125	»	94 »
»	à 175	»	100 »
»	à 225	»	95 »
»	à 275	»	100 »
»	à 325	»	100 »
»	à 375	»	95 »
»	à 450	»	94 »

La plupart des grains qui n'ont pas levé ont eu leurs germes détruits par les insectes.

2° Avec le franc blé.

			Sur 100 grains.
Huilé à	12gr,5 par hectolitre, il a germé.....		97 grains
»	à 50	»	100 »
»	à 100	»	100 »
»	à 125	»	94 »
»	à 175	»	100 »
»	à 225	»	94 »
»	à 275	»	97 »
»	à 325	»	97 »
»	à 450	»	100 »
»	à 750	»	94 »

3 grains, dans ce dernier essai, n'ont pas levé, et 3 ont disparu.
Huilé à 450gr (n. essai), par hect., il a germé.... 94 grains
3 grains n'ont pas levé, et 3 ont disparu.
Huilé à 600gr par hectolitre, il a germé....... 98 »
2 grains ont disparu.

Il semble résulter de ces nombres :

1° Que la germination du blé n'est pas sensiblement influencée, dans les conditions où je m'étais placé, par un

graissage porté jusqu'à la dose de plus de 500 grammes par hectolitre;

2° Que, quand le nombre de grains germés est inférieur au nombre de grains semés, on s'exposerait à se tromper si l'on attribuait le déficit à la seule influence de la matière grasse employée, et si l'on se bornait à compter le nombre des grains ayant poussé des feuilles : car, en examinant soigneusement la terre où s'est fait l'ensemencement, on y trouve souvent des grains dont le germe a été mangé plus ou moins complétement par des insectes, et d'autres dont les traces ont complétement disparu.

Le fait que nous venons de signaler nous montre l'indispensable nécessité de faire, dans chaque expérience, un examen minutieux de la terre dans laquelle ont été ensemencées les graines soumises à l'expérience.

SÉPARATION DU FER DU CHROME ET DE L'URANIUM;

PAR M. ALFRED DITTE,
Professeur à la Faculté des Sciences de Caen.

Le fer, le chrome et l'uranium se trouvent associés dans un certain nombre de combinaisons et leur séparation présente quelques difficultés. Si l'on traite la matière par les oxydants, de manière à faire passer le chrome à l'état de chromate alcalin, soit qu'on veuille doser l'acide chromique sous la forme de chromate de protoxyde de mercure, soit qu'on préfère réduire le chromate par l'acide chlorhydrique et l'alcool, de manière à précipiter ensuite le sesquioxyde de chrome par l'ammoniaque, on introduit nécessairement des alcalis dont il est difficile de se débarrasser ensuite et dont la présence peut être nuisible dans la suite d'une analyse ; quant au procédé de séparation de

l'oxyde de chrome, fondé sur sa solubilité à froid dans la potasse, on ne peut le regarder que comme donnant des résultats à peine approximatifs.

1° *Fer et chrome.*

On peut obtenir des résultats d'une grande exactitude en opérant comme l'a fait M. Henri Sainte-Claire Deville [1] pour séparer l'alumine du fer. Le fer et le chrome ayant été amenés tous deux à l'état de sesquioxydes, on se débarrasse, par les procédés connus, des métaux dont les sulfures sont insolubles dans les acides étendus ; puis, à l'aide de l'ammoniaque, on précipite ensemble les deux sesquioxydes, en ayant soin de faire bouillir la liqueur de manière à chasser l'ammoniaque libre qui dissoudrait une portion du sesquioxyde de chrome précipité. Cela fait, on filtre le mélange des sesquioxydes et l'on en détermine le poids après les avoir calcinés. On les place alors dans une nacelle de porcelaine que l'on chauffe au rouge dans un tube de porcelaine et l'on dirige sur le mélange un courant d'hydrogène pur qui ramène le fer à l'état métallique, laissant le sesquioxyde de chrome parfaitement inaltéré : on remplace alors l'hydrogène par de l'acide chlorhydrique sec ; ce gaz est sans action sur le sesquioxyde de chrome, mais il fait passer le fer à l'état de protochlorure qui se volatilise et qui va former, dans une partie moins chaude du tube, un dépôt de cristaux blancs. Au bout de deux heures environ, on laisse refroidir l'appareil, mais sans interrompre le courant d'hydrogène : le sesquioxyde de chrome reste seul dans la nacelle sous la forme d'une poudre vert clair non cristallisée. Il est très-facile à peser

---

(1) Wöhler, *Traité d'analyse chimique*, p. 131, édition française publiée par MM. Grandeau et Troost; 1865.

dans cet état, et son poids, retranché de celui du mélange, donne le poids de l'oxyde de fer.

Les nombres suivants, obtenus en opérant sur des quantités pesées à l'avance et parfaitement connues des deux oxydes, montrent que l'on arrive à une séparation rigoureuse de chacun d'eux :

Fer		Chrome		Proportions en centièmes.	
employé.	trouvé.	employé.	trouvé.	Fer.	Chrome.
mg 233	233	mg 1,6	1,7	99,30	0,70
164	164	5,8	6	96,53	3,47
178	179	18	19	90,82	9,18
182	183	36	35	83,49	16,51
91	92	42,7	42	68,06	31,94
89	88	78,6	79	53,11	46,89
88	88	222	221	28,94	71,06
4	4	68	69	5,59	94,41
4	4	140	141	2,92	97,08

Le sesquioxyde de chrome pur, soumis pendant deux heures à l'action du mélange d'hydrogène et d'acide chlorhydrique, ne change pas de poids; quant au sesquioxyde de fer pur, il disparaît sans laisser de résidu dans la nacelle. Il est indispensable, du reste, d'opérer dans un tube en porcelaine ; un tube de verre ne supporterait pas la température nécessaire pour volatiliser entièrement le protochlorure de fer qui se forme, et la réaction y resterait tout à fait incomplète.

2° *Fer et uranium.*

Pour séparer ces deux métaux l'un de l'autre, on peut, après les avoir amenés à l'état de sesquioxydes, les précipiter par l'ammoniaque, puis ajouter un excès de carbonate d'ammoniaque qui doit dissoudre tout l'uranium. Il est très-difficile de l'enlever entièrement de cette ma-

nière et d'obtenir du sesquioxyde de fer qui en soit tout à fait exempt.

On peut aussi calciner le précipité donné par l'ammoniaque, puis le soumettre à l'action d'un courant d'hydrogène au rouge. On traite alors le résidu par une solution étendue d'acide chlorhydrique qui dissout le fer et laisse le protoxyde d'uranium; mais ce dernier n'est complétement insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu qu'à la condition d'avoir été fortement calciné; il faut ensuite le laver, le sécher et le chauffer de nouveau dans l'hydrogène avant d'en déterminer le poids.

Il me paraît préférable et plus simple d'opérer comme il suit: on calcine le précipité que donne l'ammoniaque dans la solution qui renferme les deux oxydes. Le fer reste à l'état de sesquioxyde, l'uranate d'ammoniaque devient de l'oxyde vert U^3O^4 si l'on calcine modérément, de l'oxyde noir U^4O^5 si l'on calcine plus fort; comme on a le plus souvent un mélange de ces deux oxydes, on porte la matière, sans la peser, dans le tube de porcelaine et on la chauffe au rouge dans l'hydrogène pur. Il en résulte un mélange de fer métallique et de protoxyde d'uranium, qu'on pèse après l'avoir laissé refroidir dans le courant de gaz. On reporte la nacelle dans le tube et l'on y dirige un courant d'acide chlorhydrique qui enlève complétement le fer à l'état de protochlorure, en laissant le protoxyde d'uranium inaltéré. On pèse ce dernier après l'avoir fait refroidir dans l'hydrogène: le fer s'obtient en retranchant son poids de celui du mélange des deux corps.

Voici quelques résultats:

Fe^2O^3		UO		Proportions en centièmes.	
employé.	trouvé.	employé.	trouvé.	Fe^2O^3.	UO.
133 mg	133 mg	230,9	230	35,66	64,34
180	180	202	201	46,16	53,84
301	300	59,6	60	82,92	17,08

On peut toujours contrôler les résultats trouvés en faisant passer dans le tube de porcelaine, après en avoir retiré la nacelle, un courant de vapeur d'eau mêlée d'un peu d'acide chlorhydrique; le chlorure de fer est entraîné avec l'eau qui se condense, et l'on peut effectuer dans cette liqueur, et par les moyens ordinaires, un nouveau dosage du fer.

Le double courant d'hydrogène et d'acide chlorhydrique s'obtient facilement en adaptant à l'une des extrémités du tube de porcelaine un bouchon muni de deux tubes communiquant l'un avec un dégagement d'hydrogène pur réglé par un robinet, l'autre avec un courant d'acide chlorhydrique pur réglé par un robinet de verre ; on obtient ainsi à volonté dans le tube de porcelaine un dégagement d'hydrogène ou d'acide chlorhydrique, séparément ou ensemble, et dans les proportions que l'on jugera convenables.

3° *Uranium et chrome.*

Le mélange des deux oxydes est précipité par l'ammoniaque; on fait bouillir jusqu'à ce que celle-ci soit complétement chassée, puis on calcine; on obtient ainsi un mélange d'oxyde vert et d'oxyde noir d'uranium avec du sesquioxyde de chrome. On soumet au rouge à l'action d'un courant d'hydrogène qui ramène les oxydes d'uranium à l'état de protoxyde, on laisse refroidir dans l'hydrogène et l'on pèse : cela fait, on traite la matière par de l'acide nitrique pur; le protoxyde d'uranium, qui est là sous la forme d'une poudre brun verdâtre non cristallisée, se dissout très-facilement dans l'acide azotique et il reste du sesquioxyde de chrome pur qu'on lave, puis on en détermine le poids. Quant à la liqueur qui renferme le nitrate d'urane, on la précipite par l'ammoniaque et l'on y dose l'uranium à l'état d'oxyde vert U^3O^4, ou mieux à l'état

de protoxyde, car on n'est jamais sûr que U^3O^4 n'est pas décomposé en partie.

Voici quelques exemples des résultats fournis par ce procédé :

Cr^2O^3		UO		Proportions en centièmes.	
employé.	trouvé.	employé.	trouvé.		
208,8	208	153	152	62,23	37,77
200,1	200	21	21,5	92,45	7,55
25,9	26	143	144	18,87	81,13

4° *Uranium, chrome et fer.*

Enfin, si ces trois métaux se trouvent réunis, après les avoir amenés tous trois à l'état de sesquioxydes, on précipite par l'ammoniaque et l'on calcine le précipité après l'avoir lavé: on a alors un mélange de Fe^2O^3, Cr^2O^3, U^3O^4, que l'on porte dans le tube de porcelaine et qu'on soumet au rouge à l'action de l'hydrogène qui laisse un mélange de fer métallique avec du sesquioxyde de chrome et du protoxyde d'uranium ; on fait alors passer un courant suffisamment prolongé d'acide chlorhydrique qui enlève tout le fer à l'état de protochlorure, et on laisse refroidir la nacelle dans l'hydrogène, puis on pèse le mélange de protoxyde d'uranium et de sesquioxyde de chrome qu'elle contient. On traite ce mélange des deux oxydes comme il vient d'être dit, par l'acide nitrique, de manière à enlever tout l'uranium: il reste du sesquioxyde de chrome qu'on lave et qu'on calcine avant de le peser.

Voici les résultats de deux analyses :

Fe^2O^3		Cr^2O^3		UO	
employé.	trouvé.	employé.	trouvé.	employé.	trouvé.
128	128	52	53	173,5	173
67	66	121	120	153	154

On pourra, comme contrôle de l'analyse, doser ensuite l'uranium dans le nitrate, et le fer dans le protochlorure, comme cela a été indiqué plus haut; mais, ces métaux ayant déjà été pesés directement, cette vérification est superflue dans la majorité des cas.

SUR LA RICHESSE DES SOLUTIONS DE SULFOCARBONATE DE POTASSIUM,

EN FONCTION DE LEUR DENSITÉ ET DE LEUR DEGRÉ ARÉOMÉTRIQUE;

PAR M. B. DELACHANAL.

Bien que les procédés proposés pour l'analyse des sulfocarbonates alcalins et le dosage du sulfure de carbone soient assez simples, ils ne pourront pas être utilisés dans un grand nombre de cas par des personnes trop peu au courant des procédés et des manipulations de l'analyse chimique ou manquant absolument du matériel nécessaire. Seuls ils donnent des indications absolument certaines, et il faudra toujours y recourir à la vente en cas de contestation sur la valeur du produit, c'est-à-dire sur les quantités de potassium et de sulfure de carbone qui y sont contenues.

Nous avons pensé néanmoins qu'il serait souvent utile de pouvoir déterminer par un moyen rapide, commode, à la portée de tous, le titre de ces produits qui se présentent dans un état de pureté relative satisfaisant, et c'est dans cette intention que nous avons calculé le tableau suivant, qui indique la richesse des solutions de sulfocarbonate en fonction des densités et des degrés aréométriques au pèse-sels de Baumé (*voir Pl. I*).

Tableau *indiquant, en centièmes, la richesse des solutions de sulfocarbonate de potassium, d'après leur degré aréométrique et leur densité.*

DEGRÉS de Baumé.	DENSITÉ.	KS, CS^2 pour 100.	CS^2 pour 100.	DEGRÉS de Baumé.	DENSITÉ.	KS, CS pour 100.	CS^2 pour 100.
1	1,007	1,1	0,45	28	1,240	32,3	13,18
2	1,014	2,1	0,86	29	1,251	33,6	13,71
3	1,022	3,1	1,27	30	1,262	35,0	14,28
4	1,029	4,2	1,71	31	1,273	36,5	14,89
5	1,036	5,2	2,12	32	1,284	37,8	15,42
6	1,044	6,3	2,57	33	1,296	39,2	15,99
7	1,052	7,4	3,02	34	1,308	40,7	16,60
8	1,060	8,4	3,43	35	1,320	42,0	17,13
9	1,067	9,6	3,92	36	1,332	43,5	17,70
10	1,075	10,7	4,37	37	1,345	44,8	18,28
11	1,083	11,7	4,77	38	1,357	46,2	18,85
12	1,091	12,8	5,22	39	1,370	47,5	19,38
23	1,100	13,9	5,67	40	1,383	48,9	19,95
14	1,108	15,0	6,12	41	1,397	50,4	20,56
15	1,116	16,1	6,57	42	1,410	51,8	21,13
16	1,125	17,3	7,06	43	1,424	53,3	21,75
17	1,134	18,5	7,55	44	1,438	54,9	22,40
18	1,143	19,6	8,00	45	1,453	56,4	23,01
19	1,152	20,8	8,49	46	1,468	57,8	23,58
20	1,161	22,0	8,98	47	1,483	59,4	24,23
21	1,171	23,2	9,47	48	1,498	60,8	24,80
22	1,180	24,4	9,96	49	1,514	62,3	25,42
23	1,190	25,8	10,53	50	1,530	63,7	25,99
24	1,199	27,1	11,06	51	1,546	65,1	26,56
25	1,209	28,5	11,63	52	1,563	66,5	27,13
26	1,219	29,8	12,16	53	1,580	68,0	27,74
27	1,229	31,1	12,69				

Les dissolutions qui nous ont servi de types ont été préparées avec du sulfocarbonate de potassium cristallisé presque absolument pur; leur densité a été prise à la température moyenne de 15 degrés C. et leur analyse faite presque immédiatement, afin d'éviter toutes les causes d'erreurs provenant d'un contact prolongé avec l'air.

Les sulfocarbonates industriels qui contiennent moins de 15 pour 100 de sulfure de carbone ne présentent pas des garanties de pureté suffisantes; outre les quantités d'eau considérables transportées inutilement, ils peuvent contenir des proportions notables de chlorure et de sulfate de potassium, qui sont loin d'avoir la même valeur vénale. Ceux, au contraire, qui ont une teinte franchement orangée et un degré aréométrique un peu fort (30 à 40 degrés B.) sont assez purs pour que l'erreur commise en calculant leur titre en sulfure de carbone d'après leur densité soit inférieure à $\frac{1}{100}$. Aussi l'industriel et le viticulteur trouveront-ils dans ce tableau des indications qui leur permettront, sans autre manipulation qu'une prise de densité, de reconnaître la valeur réelle du produit.

A défaut d'instrument de mesure, le sulfure de carbone peut servir lui-même de moyen de contrôle; il suffit pour cela d'introduire dans un flacon parties égales du sulfocarbonate à essayer et de sulfure de carbone : on saura alors que le titre du sulfocarbonate essayé est supérieur ou inférieur à 14 pour 100, suivant qu'il se sera placé au-dessous ou au-dessus de la couche de sulfure.

Nous n'avons pas parlé de la présence possible du sulfure de potassium et du sulfocarbonate de sodium dans le sulfocarbonate de potassium, parce qu'il n'y a aucun intérêt à frauder ce produit avec le premier et que l'analyse chimique peut seule déceler la présence du second.

SUR LE SPECTRE DE L'ÉTINCELLE ÉLECTRIQUE DANS LES GAZ SOUMIS A UNE PRESSION CROISSANTE;

PAR M. WULLNER.

M. Cazin s'exprime comme il suit dans une Note des *Comptes rendus* de la séance du 21 mai, p. 1151 :

On admet généralement, d'après les observations de MM. Wüllner,

Franckland, Lockyer, Cailletet, que les lignes spectrales d'un gaz incandescent deviennent de plus en plus diffuses, à mesure que la pression augmente, et forment, en se rejoignant sous une pression suffisante, un spectre continu.

Cette assertion n'est pas tout à fait exacte en ce qui me concerne. Je n'ai pas présenté le mode d'apparition du spectre continu comme unique; j'ai constaté au contraire qu'il en existe trois, selon la nature du gaz expérimenté.

Le premier, par diffusion des lignes spectrales propres au gaz, n'a lieu que pour l'hydrogène. Je l'ai observé cependant encore dans la région rouge et jaune du spectre de l'oxygène; partout ailleurs, c'est-à-dire dans le vert, le bleu et le violet, les raies brillantes de ce gaz n'ont pas cessé, pour les pressions usitées, d'être nettement discernées sur le fond formé par le spectre continu.

Le second mode s'observe pour les gaz carbonés, et notamment l'acide carbonique. Un spectre continu apparaît alors entre les raies. A mesure que la pression augmente, ce spectre devient plus brillant; finalement les raies du gaz, qui n'ont pas cessé d'être nettes sans aucun élargissement, disparaissent dans l'éclat de ce spectre et ne peuvent plus en être distinguées. C'est précisément là le mode que M. Cazin a observé.

Le troisième a lieu pour l'azote et l'air. Il se forme aussi un spectre continu, mais les raies restent visibles. Il paraît que, pour les pressions plus fortes employées par M. Cazin, celles-ci finissent par n'être plus discernées, ce qui réduirait de trois à deux les cas que je viens de distinguer. Il n'en est pas moins établi expérimentalement qu'il y a deux sortes de gaz où l'apparition du spectre continu ne s'opère pas de la même manière pour des pressions croissantes.

J'ai traité de ces phénomènes dans leurs rapports avec l'analyse spéciale au tome II de ma *Physique expérimentale* (p. 244-258). J'y montre, en outre, qu'il résulte nécessairement des lois connues de l'émission que tous les gaz, portés à une température suffisamment élevée, doivent donner des spectres continus comme ceux que j'ai observés. Il n'est donc pas nécessaire, pour expliquer ces phénomènes, de recourir, comme le fait M. Cazin, à l'hypothèse de particules solides arrachées par le courant aux électrodes ou aux parois des tubes. J'ai fait voir d'ailleurs (*Pogg. Annalen*, t. CXXXV) qu'un pareil transport de matières solides incandescentes donnerait lieu à un spectre continu bien plus brillant que les précédents.

ÉQUILIBRES CHIMIQUES ENTRE L'HYDROGÈNE ET L'IODE GAZEUX [1];

PAR M. GEORGES LEMOINE.

§ I. — Introduction.

1. Les questions d'équilibre chimique, abordées depuis longtemps déjà par divers savants, ont pris une importance de plus en plus grande. Elles nous feront connaître d'une manière plus précise la nature et les caractères essentiels de la combinaison chimique. Mais de nombreux travaux sont encore nécessaires pour approfondir cette partie de la Science.

C'est ainsi que l'étude de la dissociation, malgré les recherches de M. Henri Sainte-Claire Deville et d'autres chimistes éminents, offre encore une véritable lacune. Presque toutes les déterminations ont été faites sur des systèmes non homogènes; dans les expériences classiques de M. Debray, le carbonate de chaux solide se décompose en chaux et en acide carbonique gazeux. On ne connaît point encore les lois de la dissociation des systèmes homogènes où un composé gazeux se dédouble en deux éléments gazeux sous l'influence seule de la chaleur. L'équilibre qui se produit tend alors à s'établir entre les deux actions inverses de la chaleur et de l'affinité dont l'une détruit et l'autre reforme le composé. Comment la tem-

(1) Des résumés successifs de ce travail ont été présentés : le 26 août 1874, à l'Association française pour l'avancement des Sciences (session de Lille, p. 355, 356, 357); les 29 mars 1875, 2 juillet 1877 et 16 juillet 1877, à l'Académie des Sciences (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 1875 et 1877).

pérature et la pression influent-elles toutes deux, soit sur la limite, soit sur la vitesse de la réaction? Quelle est l'action de l'excès d'un des éléments? Quelle est l'influence des corps poreux? L'action de la lumière aurait-elle quelque analogie avec celle de la chaleur?

Tous ces problèmes sont d'autant plus importants à résoudre qu'ils se lient aux questions les plus intéressantes de la Chimie moléculaire. C'est seulement dans les systèmes homogènes, dit M. Berthelot , qu'il y a « contact parfait et incessant des particules sans qu'aucune complication secondaire les écarte du champ de l'action chimique ». Ce sont donc les expériences de ce genre qui semblent pouvoir le mieux éclairer les questions relatives à l'affinité chimique. Doit-on admettre, par exemple, que la dissociation dans les systèmes homogènes varie d'une manière continue avec la température et avec la pression? Au contraire, ces variations, sous l'influence de la chaleur seule, seraient-elles discontinues, et l'équilibre changerait-il par sauts brusques? Avantde soumettre ces questions à l'expérience, essayons de résumer les recherches antérieures qui s'y rattachent : on verra toutes les incertitudes qui subsistent encore.

2. *Résumé des recherches antérieures à ce Mémoire.* — On retrouve dans un grand nombre de phénomènes chimiques l'opposition entre deux actions contraires d'où résulte un équilibre et par conséquent l'existence d'une limite. Mais les expériences numériques n'ont guère réuni les conditions suivantes : appartenir à ce que l'on peut appeler les *réactions simples* limitées par l'action inverse (ce qui exclut les doubles décompositions); être réalisées par des systèmes homogènes; enfin être dues à la seule influence de la chaleur. Sauf ces réserves, on connaît déjà cependant beaucoup de faits instructifs qui se rapportent à des systèmes homogènes.

I. Parmi les transformations allotropiques de corps simples, la production de l'ozone par l'électrisation de l'oxygène s'applique à un système homogène où tout est gazeux. MM. Fremy et E. Becquerel ont montré que cette transformation est limitée, puisqu'elle ne s'accroît plus au bout d'un certain temps d'électrisation (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXV). MM. P. et A. Thenard, en produisant l'oxygène fortement ozonisé au moyen de l'effluve électrique, ont étudié l'influence de la pression. D'après des expériences encore inédites, ils auraient trouvé que plus la pression est faible, et plus la teneur en ozone est grande : seulement les variations seraient assez restreintes.

II. La décomposition des corps composés binaires, limitée par la réaction inverse, comprend tout l'ensemble des phénomènes de dissociation. Si l'on y regarde d'un peu près, on reconnaît que presque toutes les déterminations numériques publiées jusqu'ici s'appliquent à des systèmes non homogènes : presque jamais les expériences ne portent sur un composé gazeux qui par la dissociation fournisse deux corps gazeux. Ainsi l'hydrogène sélénié, étudié en détail par M. Ditte (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 8 avril 1872, p. 980), donne en se décomposant entre 200 et 500 degrés du sélénium *liquide*, puisque ce corps ne bout que vers 700 degrés. Deux ou trois expériences seulement peuvent être citées où les systèmes gazeux soient réellement homogènes. Les recherches de M. Wurtz sur le bromhydrate d'amylène (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LX, p. 729, année 1865) démontrent nettement la dissociation de ce composé, mais rien ne prouve que la limite de décomposition ait été atteinte (Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XVIII, p. 134, année 1869). C'est également à des points de vue très-différents de celui qui nous occupe qu'ont été faites les recherches sur la densité de vapeur du perchlorure de phos-

phore. La seule étude spéciale sur la dissociation des systèmes gazeux est la Note publiée par M. Hautefeuille sur la dissociation de l'acide iodhydrique (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXIV, année 1867, 1er semestre, p. 608) : nous y reviendrons en détail. Enfin, depuis que les résultats généraux du présent Mémoire ont été publiés (*Association francaise pour l'avancement des Sciences*, Lille, 26 août 1874; *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 29 mars 1875), M. Friedel a donné une étude détaillée et très-intéressante d'une combinaison formée par l'oxyde de méthyle et l'acide chlorhydrique [1] (*Bulletin de la Société chimique*, année 1875, 1er semestre, 2 avril 1875, et 2e semestre, p. 160 et 241). Nous y reviendrons plusieurs fois dans le cours de ce travail.

III. Dans le cas de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique, la température de dissociation est tellement élevée et les difficultés sont tellement grandes qu'on n'a encore qu'un très-petit nombre d'expériences numériques positives. M. Henri Sainte-Claire Deville et M. Debray ont déterminé la température de combustion du mélange d'hydrogène et d'oxygène à la pression ordinaire, et ils en ont déduit qu'à 2500 degrés les 0,44 de la vapeur d'eau sont dissociés. M. Frankland a constaté que le pouvoir éclairant de la flamme de l'hydrogène ou de l'oxyde de carbone prend une intensité extraordinaire quand on augmente la pression jusqu'à 20 atmosphères (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, p. 736, 12 octobre 1868; *voir* aussi, sur ce sujet, les expériences de M. Cailletet, *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1282). M. Deville, rappro-

---

(1) On peut cependant objecter à ces expériences de M. Friedel que l'oxyde de méthyle et sa combinaison avec l'acide chlorhydrique sont trop rapprochés de leur température de liquéfaction pour pouvoir être considérés comme des gaz parfaits.

chant ces expériences des siennes et de celles de M. Bunsen, en tire les conclusions suivantes, qui semblent bien légitimes (*Comptes rendus,* 30 novembre 1868) : « La quantité de matière dissociée ou la tension de dissociation de l'eau dans la flamme va en décroissant avec la température (p. 1093).... La quantité de matière non combinée ou dissociée dans la flamme diminue en même temps que la pression augmente. On peut donc supposer qu'il y a une pression où un mélange d'hydrogène et d'oxygène produirait en se combinant cette inimaginable température de 6800 degrés qui correspond à une combinaison totale » (p. 1095). M. Deville comptait étudier ces questions dans des appareils spéciaux où l'opérateur lui-même eût été placé à une pression plus forte que celle de l'atmosphère : les conclusions de ces recherches auraient eu une grande importance, même au point de vue des applications pratiques : il s'agissait, en effet, de savoir de combien, en produisant la combustion sous pression, on augmenterait la température produite. Rien n'a été publié jusqu'ici de ces expériences si intéressantes, mais si délicates.

IV. M. Bunsen a abordé la question par une tout autre méthode qu'il a appliquée à la combustion de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone (*Annales de Poggendorff,* t. CXXXI, année 1867; *Annales de Chimie et de Physique,* t. XIV, p. 446, année 1868). D'après ses conclusions, la dissociation des systèmes gazeux ne serait pas un phénomène continu. Il varierait brusquement à certaines températures dans l'intervalle desquelles il resterait constant ; en outre il y aurait toujours un rapport simple entre la partie dissociée et celle qui ne l'est pas. Mais, d'après M. Vicaire, « la discussion même des expériences de M. Bunsen laisse au moins beaucoup de doutes sur la légitimité de sa conclusion » (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* p. 1352, 28 décembre 1868; *Annales de*

Chimie et de Physique, t. XIX, année 1870; *voir* également, sur le même sujet, la Note toute récente de M. Berthelot, *Comptes rendus*, 5 mars 1877).

M. Berthelot a étudié, également au moyen de l'étincelle électrique, les équilibres de divers systèmes gazeux : l'acide carbonique, la vapeur d'eau, les mélanges d'hydrogène, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, l'acétylène (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVIII, année 1869). Ici encore on retrouve des lois de discontinuité comme dans les expériences de M. Bunsen : quand on fait varier la température peu à peu par l'introduction d'un gaz inerte dans le mélange, la dissociation varie par sauts brusques : il en est de même lorsque la pression varie d'une manière continue. Quand la pression augmente, la dissociation de l'acétylène devient moindre : ainsi les variations, tout en ayant lieu par sauts brusques, se font bien dans le sens prévu.

Ces lois de discontinuité se retrouveraient-elles en produisant la dissociation sous la seule action de la chaleur? Il est permis, ce me semble, d'en douter. Dans toutes les expériences de M. Bunsen et de M. Berthelot, c'est l'électricité qui est l'agent de décomposition. Les réactions sont brusques et déterminées par une cause presque instantanée. Il n'y a qu'une très-petite fraction du système qui soit portée à la haute température de l'étincelle : le reste du mélange est échauffé seulement de proche en proche par une combinaison partielle. L'inégalité excessive des températures de la masse, l'échauffement dû à une combinaison rapide, l'action propre de l'électrolyse, la résistance plus ou moins grande qui s'oppose au passage de l'étincelle : voilà autant de causes de complication du phénomène ([1]).

([1]) Dans la décomposition de l'acide carbonique par une série d'étincelles électriques, les termes extrêmes entre lesquels oscille la décomposition dépendent de la longueur et de l'intensité des étincelles (M. Ber-

V. C'est dans les phénomènes d'éthérification, si différents des précédents, que l'étude numérique des réactions limitées par l'action inverse, dans les systèmes homogènes, a été faite de la manière la plus rigoureuse et la plus complète. Ce travail, qui est un véritable modèle, est dû à M. Berthelot associé pour une partie avec M. Péan de Saint-Gilles (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXV et LXVI, année 1862; t. LXVIII, année 1863). Un alcool ne s'unit jamais à un acide que jusqu'à une certaine limite, à cause de l'action inverse que l'eau exerce en décomposant l'éther formé. La production et les conditions de l'équilibre ont été étudiées complétement, soit pour des systèmes entièrement liquides, soit pour des systèmes entièrement gazeux. La vitesse de la réaction varie extrêmement avec la température et avec la pression : à de basses températures, l'équilibre n'est atteint qu'avec une lenteur extrême : il se produit aussi beaucoup plus lentement dans les systèmes gazeux très-dilués que dans les systèmes très-condensés. La limite est indépendante de la température, du moins entre zéro et 280 degrés. Mais elle varie d'une manière continue avec les proportions relatives des corps réagissants : elle change aussi d'une manière continue avec la pression, c'est-à-dire avec l'état de condensation de la matière dans les systèmes gazeux (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVIII, p. 239, année 1863).

Ces résultats si importants, obtenus pour l'éthérification, ne peuvent cependant pas s'étendre immédiatement à la dissociation des systèmes homogènes dans les réactions simples. En effet, lorsqu'un alcool et un acide s'unissent pour former un éther, il n'y a pas simplement combinaison : il y a élimination d'eau. Le phénomène se rapproche ainsi d'une double décomposition; ce qui le limite,

---

THELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVIII, p. 180; année 1869).

c'est la décomposition que l'eau tend à produire sur l'éther formé. Au contraire, dans la dissociation des composés binaires, tels que la vapeur d'eau ou l'acide iodhydrique, l'équilibre s'établit entre la chaleur qui tend à détruire le composé et l'affinité qui tend à le reformer.

3. *Programme d'expériences.* — Les réactions simples limitées par l'action inverse obéissent-elles, dans le cas des systèmes homogènes, aux lois de continuité qu'on trouve dans la dissociation des systèmes non homogènes de même que dans la production de la force élastique des vapeurs? L'influence de la température et de la pression s'y fait-elle, au contraire, sentir par sauts brusques, de même que dans les phénomènes où l'étincelle électrique est l'agent de décomposition? On voit, par l'exposé qui précède, combien il était nécessaire de chercher pour toutes ces questions l'enseignement de l'expérience.

Pour le faire en toute rigueur, il fallait se servir de l'action seule de la chaleur, soumettre un corps composé gazeux ou ses deux éléments gazeux à une température constante, et examiner comment la décomposition varie avec le temps, la pression et la température. C'est dans cet ordre d'idées que j'ai institué des expériences méthodiques sur la combinaison de l'iode et de l'hydrogène.

Plusieurs motifs me portaient à choisir ce composé comme sujet d'expériences. La décomposition commence à des températures qui, de 250 à 440 degrés, se prêtent à des mesures précises. L'iode et l'hydrogène se combinent sans condensation : c'est là une simplification pour les études théoriques qu'on pourrait baser sur les résultats de l'expérience. Quand l'hydrogène et l'iode se combinent à l'état gazeux, le phénomène thermique qui se produit n'a qu'une intensité très-faible [1]; il ne peut

[1] Le sens même de ce phénomène thermique est peut-être encore un

donc pas avoir sur la masse entière une influence semblable à celle qui se manifeste pour les mélanges détonants d'hydrogène et d'oxygène, où un seul point porté à la température de la combinaison détermine de proche en proche et presque instantanément la réaction pour toute la masse. Enfin la dissociation de l'acide iodhydrique avait déjà été l'objet d'expériences numériques dues à M. Hautefeuille : ces déterminations étaient incomplètes, et l'auteur lui-même avait déclaré s'abstenir de les interpréter, mais elles fournissaient un point de départ important pour des recherches de longue haleine.

Les expériences que j'ai faites ont été organisées d'une manière tout à fait analogue à celles que j'ai publiées de 1867 à 1871 sur la transformation allotropique du phosphore (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIV, p. 129 à 208, année 1871). Au milieu des complications de toute cette étude, j'ai constamment pris pour guide la théorie que j'ai publiée à ce sujet sur les réactions simples limitées par l'action inverse (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXVII, p. 289, année 1872). C'est l'avantage des travaux de ce genre ([1]) de fournir une base solide à l'étude expérimentale de phénomènes complexes : l'expérience vient elle-même, ensuite, compléter les vues théoriques et rendre plus exactes les notions acquises d'abord par une

---

peu incertain. M. Berthelot admet aujourd'hui (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 9 avril 1877, p. 679) que les deux corps, en se combinant gazeux, *absorbent* 800 calories par équivalent; mais ce nombre n'est point un résultat direct de l'expérience, comme celui qui se rapporte à la combinaison directe de l'hydrogène à l'iode solide en présence de l'eau (MM. Favre, Silbermann, Thomsen et Berthelot). Autrefois, M. Berthelot admettait que l'hydrogène et l'iode gazeux, en se combinant, dégagent 1400 calories par équivalent (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1867, 1er semestre, p. 64; et 1868, 1er semestre, p. 105). La difficulté de ces déterminations explique ces différences.

([1]) *Voir* aussi la théorie publiée sur le même sujet par M. Horstmann (*Annalen der Chemie*, t. CLXX, 20 novembre 1873).

première approximation. J'espère revenir plus tard sur ces questions théoriques; mais, dans le présent Mémoire, je resterai exclusivement sur le terrain de l'expérience.

4. *Caractères généraux de la formation et de la décomposition de l'acide iodhydrique.* — Lorsqu'on chauffe au delà de 200 degrés, soit de l'acide iodhydrique, soit un mélange d'hydrogène et de vapeur d'iode, on constate que dans les deux cas l'état chimique se modifie : l'acide iodhydrique se décompose, l'hydrogène et l'iode se combinent. C'est qu'à mesure qu'on approche du rouge sombre, l'hydrogène, presque inerte à la température ordinaire, devient un élément très-actif ([1]). Ainsi, un ballon plein d'acide iodhydrique pur, et scellé à la lampe, prend, lorsqu'on le chauffe, la couleur violette intense caractéristique de la vapeur d'iode. Si au contraire on chauffe un ballon scellé à la lampe où l'on a introduit de l'hydrogène et de l'iode, puis qu'on l'ouvre sur l'eau, on verra ce liquide prendre une teinte rouge violet, au lieu de la teinte jaunâtre qu'ont les dissolutions aqueuses d'iode : c'est qu'il y a eu formation d'acide iodhydrique qui dissout l'iode beaucoup plus facilement que ne le fait l'eau pure.

Il résulte de ces faits qu'à la même température il se produit deux réactions inverses : d'un côté, l'acide iodhydrique se décompose par la chaleur; de l'autre, l'hydrogène et la vapeur d'iode se combinent. Ces deux réactions inverses se limitent nécessairement l'une l'autre. En poursuivant l'étude numérique du phénomène, j'ai reconnu, en effet, qu'à une même température, en chauffant un temps suffisant, dans un espace limité, les deux

---

([1]) *Voir* à ce sujet la Note de M. Berthelot (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 25 mai 1874).

réactions inverses s'arrêtent à une seule et même limite, ont un seul et même état d'équilibre.

La lenteur avec laquelle cet équilibre s'établit est un autre caractère essentiel du phénomène. Aucune réaction chimique n'est absolument instantanée : pour la dissociation elle-même, les équilibres ne se produisent pas toujours d'une manière presque immédiate. Avec l'acide iodhydrique, la décomposition est dans certains cas d'une lenteur très-remarquable : ainsi à 265 degrés, en chauffant pendant un mois entier, on décompose seulement 2 pour 100 de la masse, et la limite est alors très-loin d'être atteinte.

Ces premiers aperçus montrent que, dans la dissociation de l'acide iodhydrique, on a à s'occuper non-seulement de la *limite,* mais encore de la *vitesse de la réaction :* c'est ce qui a lieu également pour les phénomènes d'éthérification et pour la transformation allotropique du phosphore. Les expériences décrites dans ce Mémoire ont eu principalement pour but d'étudier l'influence de la température et de la pression sur la vitesse de la réaction et sur la grandeur de la limite. Je dirai tout de suite le sens général des résultats que j'ai obtenus :

1° La vitesse de la réaction dépend par-dessus tout de la température. Pour atteindre l'équilibre, il faut compter par heures à 440 degrés, par jours à 350 degrés, par mois à 265 degrés. Ces différences sont bien d'accord avec ce qu'on observe en général sur l'influence de la température dans les réactions chimiques.

La vitesse de la réaction varie aussi beaucoup avec la pression propre au mélange de vapeur d'iode et d'hydrogène, c'est-à-dire avec le rapprochement des molécules des deux corps. Dans les gaz très-condensés, la combinaison a lieu plus vite.

2° La grandeur de la limite change avec la température comme pour la plupart des phénomènes de dissociation ; elle

paraît changer aussi avec la pression, mais ces dernières variations sont très-restreintes.

Toutes ces expériences se rapportent au cas où l'hydrogène et l'iode mis en présence sont exactement en proportions atomiques. J'ai voulu compléter mon étude par une série d'autres déterminations où l'un des deux corps est en excès par rapport à l'autre. On arrive ainsi à préciser les phénomènes désignés en Chimie sous le nom d'*action de masse*.

Enfin, j'ai étendu mes recherches à la décomposition de l'acide iodhydrique sous l'influence d'agents autres que la chaleur.

La *lumière* solaire décompose à froid l'acide iodhydrique gazeux : l'action paraît être illimitée.

Les *corps poreux* facilitent les deux phénomènes inverses de la décomposition et de la combinaison. Sous leur influence, l'une et l'autre de ces deux réactions se font beaucoup plus rapidement que par la chaleur seule. En comparant les données numériques obtenues soit avec les corps poreux, soit avec la chaleur seule agissant à différentes pressions, on arrive à des rapprochements très-nets. Les corps poreux produisent les mêmes effets qu'une augmentation de pression, par suite de la condensation toute physique qu'ils opèrent sur les gaz.

La description méthodique de ces nombreuses séries de déterminations numériques se trouve ainsi naturellement comprendre les divisions suivantes :

1° Procédés d'expériences ;

2° Expériences antérieures de M. Hautefeuille ;

3° Proportions atomiques : expériences à 440 degrés ;

4° Proportions atomiques : expériences à 350 degrés ;

5° Proportions atomiques : expériences à 260 degrés ;

6° Expériences où l'un des deux corps est en excès, action de masse ;

7° Expériences sur l'action de la lumière ;

8° Action de l'oxygène sur l'acide iodhydrique;
9° Action des corps poreux ;
10° Résumé.

§ II. — Procédés d'expériences.

5. Pour réaliser le programme des recherches à entreprendre, il fallait chauffer, dans des conditions très-variées de temps, de température et de pression, soit de l'acide iodhydrique, soit des mélanges d'hydrogène et d'iode, puis *saisir* en quelque sorte l'état chimique du système de manière à apprécier quantitativement le degré de combinaison ou de décomposition.

Les températures employées ont été celles de 440, 350 et 265 degrés, obtenues par le soufre et le mercure bouillants, et par de grands bains d'huile convenablement réglés. Pour chaque température, on partait soit de l'acide iodhydrique, soit de l'iode ou de l'hydrogène à équivalents égaux. Les pressions, dans ce dernier cas, variaient méthodiquement entre $4^{atm},6$ et $0^{atm},2$. La durée des expériences a été de une heure à un mois, en chauffant jour et nuit sans interruption. Nous calculerons partout le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total introduit; si, en partant de l'acide iodhydrique, ce rapport est de 0,200, c'est que les 20 pour 100 de ce gaz ont été décomposés.

Les expériences étaient faites avec des ballons en verre vert [1], fabriqués exprès et ayant une capacité de 250 à 500 centimètres cubes. Elles comprenaient les opérations suivantes :

1° Fermeture d'un ballon, en le scellant à la lampe

---

[1] Ce verre était le même que pour les matras que livre M. Brewer et qui servent aux expériences en vase clos pour les recherches de Chimie organique.

dans des conditions déterminées de température et de pression ;

2° Chauffage à température constante, et refroidissement brusque pour *saisir* l'état chimique actuel du gaz ;

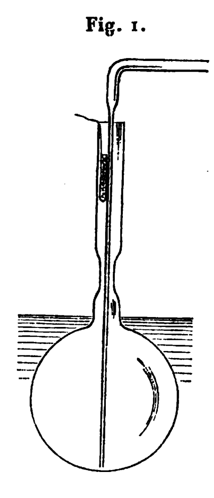
3° Ouverture du ballon sur une dissolution saline (ordinairement le chlorure de sodium) : l'acide iodhydrique se dissout; on mesure le gaz restant, on dose l'hydrogène libre avec l'eudiomètre de M. Regnault.

La multiplicité de ces diverses opérations, solidaires les unes des autres, fait comprendre tout de suite la difficulté de pareilles recherches.

6. *Fermeture*. — Les expériences portaient, soit sur de l'acide iodhydrique, soit sur des mélanges d'iode et d'hydrogène.

1° Lorsqu'on partait de l'acide iodhydrique, on faisait

Fig. 1.



arriver directement le gaz dans un ballon de 250 à 500 centimètres cubes, convenablement effilé et entouré d'eau, de manière à le maintenir à une température connue (*fig.* 1). L'acide iodhydrique était préparé dans une cornue tubulée

contenant 120 grammes d'iode, 6 grammes de phosphore rouge et 40 à 50 grammes d'une dissolution concentrée d'acide iodhydrique. Le gaz se desséchait en passant dans de longs tubes contenant de l'acide phosphorique vitreux. Enfin, on avait la précaution d'introduire vers la partie supérieure du col du ballon un petit tube contenant du chlorure de calcium et destiné à empêcher l'accès de l'humidité extérieure. L'acide iodhydrique déplaçait par sa densité l'air contenu dans le ballon. On laissait le passage du gaz s'effectuer pendant une demi-heure ou trois quarts d'heure; on fermait ensuite à la lampe. L'acide iodhydrique était ainsi introduit à une pression d'environ 1 atmosphère à la température ordinaire, ce qui, à 350 degrés, correspondait environ à $2^{atm},28$, et à 440 degrés à $2^{atm},61$.

2° Le plus souvent, on partait d'un mélange d'iode et d'hydrogène, et l'on se proposait alors de faire varier, dans des limites très-étendues, la pression du gaz enfermé au moment de la fermeture. Le volume du ballon avait été déterminé à l'avance au moyen d'une éprouvette graduée, de manière qu'on pouvait calculer très-approximativement le poids d'iode nécessaire pour correspondre, à équivalents égaux, à l'hydrogène qu'on voulait introduire.

Le ballon contenant l'iode, étant convenablement effilé, était réuni, au moyen d'un caoutchouc très-épais, à un tube de plomb qui le mettait en communication avec une pompe à mercure de M. Alvergniat. On pouvait ainsi faire un vide sensiblement complet ou laisser rentrer de l'hydrogène à une pression déterminée. L'hydrogène était préparé au moyen du zinc et de l'acide sulfurique étendu dans l'appareil de M. Henri Sainte-Claire Deville. Le gaz était desséché et purifié en traversant successivement : un long tube à potasse caustique solide, une colonne de cuivre réduit chauffée au rouge, enfin un tube plein de morceaux d'acide phosphorique vitreux. Le tube de plomb, qui unissait le ballon à la pompe à mercure, communiquait

avec un manomètre où l'on pouvait lire la hauteur de mercure soulevé, soit au moyen d'une échelle divisée en millimètres, soit au moyen d'un cathétomètre bien réglé. Des bandes de caoutchouc, fortement serrées autour des points de jonction, permettaient de rendre la fermeture complète et de maintenir le vide. En général, on enlevait une première fois l'air du ballon, et on laissait rentrer de l'hydrogène; on faisait une seconde fois le vide, et l'on attendait cinq minutes pour s'assurer avec le manomètre que l'air extérieur ne rentrait pas dans l'appareil; on introduisait alors lentement l'hydrogène jusqu'à ce que la pression voulue fût atteinte. On mesurait exactement cette pression; on observait le baromètre, on lisait la température de l'eau dans laquelle le ballon était plongé. Aussitôt après, on fermait à la lampe ([1]).

En général, les expériences étaient conduites de manière que la pression de l'hydrogène à la température ordinaire fût 760 (ou plutôt de 740 à 750), 380 et 120 millimètres de mercure. A des températures élevées, l'iode se volatilise et vient ajouter sa pression à celle de l'hydrogène; elle lui est égale, puisque les deux corps sont pris à équivalents égaux. Les pressions de l'ensemble des deux gaz, correspondant à ces trois cas, devenaient donc en atmosphères :

	atm	atm	atm
A 350 degrés.........	4,6	2,3	0,7
A 440 degrés.........	5,2	2,6	0,8

Dans quelques expériences, on a fait usage de pressions

([1]) En fermant ainsi à la lampe, on échauffe la portion effilée du ballon, mais la correction qui résulte de cette variation de température est insignifiante et est d'ailleurs à peu près la même pour toutes les expériences.

Soit un ballon de 400 centimètres cubes maintenu à zéro. Supposons qu'en fermant à la lampe on ait porté 2 centimètres cubes de gaz à 200 degrés. On aura 398^{cc} de gaz à zéro et 2^{cc} de gaz à 200 degrés, lesquels équivalent à 1^{cc},16 de gaz à zéro. Il y a donc en tout 399^{cc},16 de gaz ramené à zéro. La différence est de *deux millièmes* (quelle que soit la pression).

beaucoup plus faibles. On n'a jamais dépassé une atmosphère d'hydrogène à la température ordinaire, parce qu'alors la fermeture n'aurait pas pu se faire dans les mêmes conditions.

7. *Chauffage.* — Les ballons étant convenablement préparés, il fallait les chauffer à des températures très-différentes et pendant des temps très-variables, tout en maintenant la température parfaitement fixe pendant la durée de chaque expérience. On a opéré à 440, 350 et 265 degrés.

1° Les deux premières températures étaient obtenues au moyen du soufre et du mercure bouillants ([1]), en employant les bouteilles en fer, si commodes, que M. Henri Sainte-Claire Deville a introduites dans les laboratoires pour la mesure des densités de vapeur. La pression du gaz d'éclairage était maintenue au moyen de régulateurs Giroud, Cavalié-Coll, ou Moitessier. Le ballon était placé sur une petite rondelle en fer assez épaisse, à laquelle il était attaché avec des fils de fer. De cette manière il restait bien vertical dans la marmite. Lorsqu'on voulait mettre fin à l'expérience, il fallait refroidir le ballon aussi brusquement que possible, afin de saisir en quelque sorte l'état chimique des gaz à la température employée. Pour cela, on ôtait rapidement la bouteille en fer du fourneau à gaz et on la couvrait d'eau chaude, de manière à l'y plonger presque complétement. On dévissait le couvercle, on ôtait le ballon et, après avoir coupé les fils, on achevait son refroidissement en l'essuyant avec des serviettes.

2° Pour les températures d'environ 265 degrés, on fai-

([1]) Dans les expériences faites à 350 degrés, j'ai remarqué que le papier (étiquettes collées sur les ballons) se conserve très-longtemps à cette température sans perdre sa blancheur : il tend seulement à s'émietter un peu.

sait usage de grands bains d'huile cylindriques ayant $0^m,28$ de diamètre, et $0^m,32$ de hauteur. Les ballons, protégés par des toiles métalliques, étaient attachés avec des fils de fer à de lourdes rondelles en fonte ou en bronze qui les empêchaient de nager et les maintenaient complétement immergés. Le bain d'huile était placé sur un fourneau à gaz et entouré d'un massif de briques de manière à le soustraire aux variations de la température extérieure. On maintenait la pression du gaz constante au moyen d'un régulateur Giroud, qui permet, en ajoutant ou en retranchant de légères surcharges, d'arriver à une extrême sensibilité. On pouvait ainsi maintenir la température constante à environ 10 degrés près, ce qui était très-suffisant pour le but à atteindre. Lorsque l'expérience était terminée, on retirait les ballons à l'aide de fils de fer disposés à l'avance, qui permettaient de soulever les rondelles; on coupait rapidement les attaches, et l'on essuyait les ballons avec un linge, de manière à les refroidir aussi rapidement que possible.

Toutes ces expériences ne présentent pas de grandes difficultés quand leur durée ne dépasse pas quelques jours. Au contraire, les chances d'accident se multiplient d'une manière décourageante quand on veut poursuivre l'expérience pendant dix, quinze, trente jours et davantage. C'est surtout avec les ballons qui ont à supporter de fortes pressions (4 à 5 atmosphères) que les difficultés sont presque insurmontables. Malgré les soins les plus grands, ils cassent très-souvent d'eux-mêmes au bout d'un certain temps de chauffe : c'est que le verre ne supporte pas impunément de fortes pressions trop prolongées à des températures élevées. Les chances d'accident diminuent, ce semble, en partageant l'expérience en 2 ou 3 fois, séparées par des refroidissements brusques.

8. *Ouverture.* — Les ballons ayant été chauffés dans les conditions voulues, il s'agit d'obtenir le résultat de l'expé-

rience, c'est-à-dire la proportion d'acide iodhydrique formé ou détruit. Pour cela, on ouvre les ballons sur l'eau; l'acide iodhydrique se dissout, l'hydrogène reste; on mesure son volume. Toutes ces déterminations, pour être précises, ne laissent pas que d'être très-délicates.

Pour avoir moins à craindre la solubilité de l'hydrogène dans le liquide sur lequel se fait l'ouverture, j'ai assez promptement remplacé l'eau par une dissolution saline. J'ai d'abord employé une dissolution à peu près saturée d'azotate de soude, sel qui ne dissout pour ainsi dire pas de gaz : j'y ai renoncé, parce qu'en présence de l'acide iodhydrique dissous il se formait du protoxyde et du bioxyde d'azote, et que les corrections qui devenaient dès lors nécessaires étaient assez difficiles à faire d'une manière exacte (1). J'ai donc, dans la plupart des expériences,

---

(1) Voici une expérience directe qui prouve la réaction mutuelle des dissolutions d'acide iodhydrique et d'azotate de soude, dans les conditions analogues à celles où l'on est placé dans des déterminations dont il s'agit ici. On peut voir en même temps combien cette réaction est lente.

Dans un ballon de 421 centimètres cubes, j'ai introduit 10 centimètres cubes d'une dissolution iodhydrique, telle que ce volume contînt, d'après l'analyse, $2^{gr},73$ d'acide anhydre : ce sont les conditions ordinaires des expériences faites sur le gaz et rapportées plus loin. J'ai achevé de remplir le ballon avec une dissolution saturée d'azotate de soude. Le volume de gaz dégagé a été :

	cc
Au bout d'une heure un quart	5,3
» d'une heure et demie...........	6,7
» de cinq heures et demie.... ...	8,9
» de dix-sept jours..............	26,6

Le gaz était un mélange d'azote, de bioxyde d'azote et probablement de protoxyde d'azote. Le tiers de ce gaz (34,6 pour 100) était absorbable par le sulfate de protoxyde de fer.

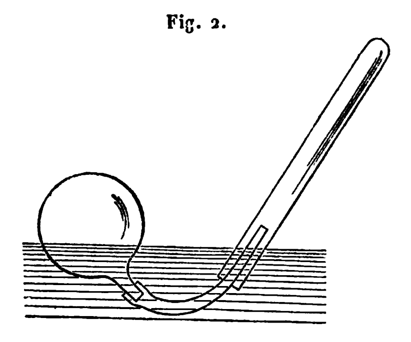
Une autre expérience a donné à peu près le même résultat.

D'après cela, on admettra que, pour avoir la quantité de gaz dégagé par l'action de HI sur (NaO, AzO^5), il suffit de déterminer l'absorption par FeO, SO^3 (ou par KO, Mn^2O^7) et de tripler ce volume de gaz. Ce mode de calcul est du moins très-suffisant toutes les fois que la correction dont il s'agit a peu d'importance.

ouvert les ballons sur une dissolution saturée de chlorure de sodium. J'employais pour les manipulations du gaz une petite cuve rectangulaire en zinc, ayant $0^m,75$ de long, $0^m,10$ de large et $0^m,15$ de haut, et remplie de la dissolution saline.

Il faut, dans ces ouvertures, distinguer deux cas, suivant que le gaz contenu dans le ballon a une pression plus grande ou plus petite que celle de l'atmosphère. Quand la pression était supérieure (fermetures avec de l'hydrogène à une atmosphère), j'adaptais au col du ballon un caoutchouc rempli d'eau salée qui le serrait fortement et qui allait s'engager sous un tube gradué (*fig.* 2). On cassait

Fig. 2.



la pointe du ballon sous l'eau, en appuyant sur le caoutchouc. La dissolution de l'acide iodhydrique n'est pas absolument instantanée : le gaz se dégageait donc en partie pour aller dans le tube, en même temps que, par suite de la dissolution de l'acide iodhydrique, une certaine quantité de liquide rentrait dans le ballon. Dans les cas où la pression du gaz dans le ballon n'était pas aussi forte, l'ouverture était beaucoup plus simple. On cassait la pointe du ballon sur la dissolution saline, que le plus souvent on avait fait bouillir, puis refroidir à l'abri de l'atmosphère, afin que l'air ne pût pas se redissoudre. Dans les expériences les plus délicates, on faisait l'ouverture sur du

mercure recouvert d'une hauteur d'environ 2 centimètres de cette même dissolution saline bouillie. De cette façon, on évitait qu'une certaine quantité de l'hydrogène du ballon ne pût se dissoudre rapidement dans le liquide aqueux au moment de son entrée dans le ballon.

L'ouverture étant faite, on transvase le gaz du ballon dans un tube gradué, en se servant de la cuve remplie de la dissolution saline. On détermine alors le volume du gaz en mesurant sa température et sa pression.

9. *Analyse.* — Le gaz recueilli dans l'ouverture étant mesuré, il est nécessaire de l'analyser. En effet, quoi qu'on fasse, il reste presque toujours un peu d'air dans le ballon, et il faut avoir la quantité d'hydrogène libre. Si, par exemple, il y avait 1 pour 100 d'air primitivement et qu'en chauffant les 80 pour 100 de l'hydrogène se fussent changés en acide iodhydrique, le gaz restant contiendrait $\frac{0,010}{0,200} = 5$ pour 100 de gaz étranger.

L'analyse était faite presque toujours au moyen de l'eudiomètre de M. Regnault. Immédiatement après l'ouverture, on prélevait une petite quantité du gaz recueilli sur la dissolution saline, on le reportait sur la cuve à mercure de l'eudiomètre et l'on opérait avec les précautions habituelles. L'oxygène était fourni par un petit tube contenant du chlorate de potasse pur mêlé à de l'oxyde de cuivre. On s'arrangeait de manière que le rapport du mélange détonant au gaz total fût compris entre 0,17 et 0,45.

Dans plusieurs expériences, j'ai eu soin de déterminer la proportion de gaz absorbable par le sulfate de cuivre ou par la potasse, afin de connaître la quantité d'hydrogène sulfuré (venant de l'attaque du verre) ou d'acide iodhydrique qu'il pouvait contenir.

Dans l'interprétation de l'analyse, il faut remarquer que le gaz obtenu lors de l'ouverture est un mélange d'hydro-

gène et d'azote, mais que cet azote provient d'air resté ; or l'oxygène de cet air a brûlé une certaine quantité d'hydrogène pendant le chauffage du ballon.

10. *Volume définitif.* — Le volume exact du ballon s'obtient en le pesant successivement vide, puis plein d'eau distillée à une température connue.

11. *Calcul des expériences.* — Pour préciser davantage ce qui précède, je crois utile de donner le détail des déterminations numériques et des calculs pour quelques expériences prises parmi les plus satisfaisantes et dans des conditions variées. Ces déterminations serviront d'exemples pour toutes les autres (1).

I. Dans un ballon d'environ 432 centimètres cubes, on a introduit $4^{gr},465$ d'iode. On a fait le vide deux fois, en laissant rentrer l'hydrogène. D'après la lecture faite au manomètre et d'après l'observation du baromètre, la pression du gaz était $748^{mm},3$ en mercure à 25 degrés, soit $745^{mm},4$ en mercure à zéro. La température de l'eau placée autour du ballon était de $21^{\circ},6$.

On a chauffé à 440 degrés pendant vingt-deux heures consécutives, du 27 au 28 juillet.

Le 11 août, j'ai fait l'ouverture sur une dissolution saturée de chlorure de sodium, puis mesuré le gaz comme d'habitude :

Volume de gaz....................	$103^{cc},0$
Température du gaz...............	$21^{\circ},4$
Hauteur de dissolution saline soulevée.	215^{mm}
Baromètre réduit à zéro............	$754^{mm},2$.

Le poids spécifique de la dissolution saline, mesurée directement, est 1,165 vers 23 degrés, de sorte que la hauteur soulevée équivaut à une hauteur de mercure de $18^{mm},5$.

(1) Ces descriptions détaillées d'expériences peuvent être passées à une première lecture.

D'autre part, la force élastique de la vapeur émise par une dissolution de chlorure de sodium peut se calculer au moyen d'expériences dues à M. Wüllner (*Annales de Poggendorff*, t. CIII et aussi t. CV et CX). D'après ce savant, la diminution qu'éprouve la force élastique de la vapeur d'eau, quand le liquide est mêlé d'un sel, est proportionnelle à la quantité de sel dissous; dans le cas où l'eau est mêlée de 1 pour 100 de chlorure de sodium, cette diminution est à peu près égale à $0{,}006 f$, en appelant f la tension en millimètres de la vapeur d'eau à la température considérée. Pour une dissolution contenant 30 parties de sel dans 100 parties d'eau, la diminution serait $30 \times 0{,}006 f$, soit $3^{mm},4$ pour la température de $21°,4$; mais, d'après les observations directes de M. Wüllner, qui, pour les basses températures, ne concordent pas absolument avec sa formule, nous prendrons $4^{mm},5$, ce qui, du reste, ne change pas les résultats du calcul qui va suivre. Il reste donc une tension de vapeur de

$$19 - 4{,}5 = 14^{mm},5.$$

La pression du gaz, en tenant compte en même temps de la hauteur du liquide soulevé, est ainsi

$$754^{mm},2 - 18^{mm},5 - 14^{mm},5 = 721^{mm},2$$

et son volume, réduit à zéro et 760 millimètres, est

$$\frac{103 \times 721{,}2}{(1 + 0{,}00367 \times 21{,}4) \times 760} = 90^{cc},59.$$

L'analyse eudiométrique, faite immédiatement après l'ouverture, a donné 82,1 d'hydrogène pour 100.

Les $90^{cc},59$ renferment donc :

Hydrogène........	$90{,}59 \times 0{,}821 = 74^{cc},37$
Azote............	$90{,}59 \times 0{,}179 = 16^{cc},22$

Le volume du ballon, mesuré exactement, a été trouvé de $429^{cc},6$ ($428^{gr},7$ d'eau à $22°,3$ et $0^{cc},15$ pour la pointe).

La quantité de gaz qui y a été enfermée lors de la fermeture était donc, en volume ramené à zéro et 760 millimètres,

$$\frac{429{,}6 \times 745{,}4}{(1 + 0{,}00367 \times 21{,}6) \times 760} = 381^{cc},2.$$

Ces $381^{cc},2$ contenaient $16^{cc},2$ d'azote, lequel provenait de l'air. Il y avait donc $\frac{0,21}{0,79}$ 16,2 = $4^{cc},37$ d'oxygène de l'air. Restaient par conséquent 381,2 — 16,2 — 4,4 = $360^{cc},6$ d'hydrogène. L'oxygène de l'air a brûlé à 440 degrés une portion de cet hydrogène, savoir 4,37 × 2 = $8^{cc},7$. Sur les 360,6, il n'y avait donc plus d'hydrogène disponible que 360,6 — 8,7 = $351^{cc},9$.

Le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total est donc

$$\frac{74,37}{351,9} = 0,211.$$

Mais ce rapport doit subir une correction résultant de ce que l'hydrogène et l'iode en présence n'étaient pas exactement en proportions atomiques. En effet, on a en présence $351^{cc},9$ d'hydrogène et $4^{gr},465$ d'iode; l'équivalent de l'iode étant 127, on trouve que 100^{cc} d'hydrogène se combinent à $1^{gr},137$ d'iode: donc le rapport du nombre d'équivalents d'iode au nombre d'équivalents d'hydrogène est

$$\frac{4,465}{1,137 \times 351,9} = 1,116.$$

Or, d'après les expériences qui seront rapportées au § VII, on peut admettre que, lorsque le rapport des équivalents passe de 1,000 à 1,010, le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total varie de 0,0028. Dans le cas actuel, pour passer au cas des proportions atomiques, on doit donc augmenter ce rapport de 11,6 × 0,28 = 3,25; au lieu de 21,1, il faut donc prendre 24,3. L'exemple choisi est précisément l'un de ceux où l'influence de cette correction est le plus forte.

Enfin, on peut se proposer de calculer la pression du mélange gazeux d'hydrogène et d'iode à la température de l'expérience, 440 degrés. Pour cela, remarquons que les $351^{cc},9$ d'hydrogène enfermés dans un ballon de $429^{cc},6$ y donnent une pression de $1^{atm} \times \frac{351,9}{429,6}$ à zéro, soit à 440 degrés de $2,615 \times \frac{351,9}{429,6} = 2^{atm},142$. Si la vapeur d'iode est en quantité

équivalente, la pression totale des deux gaz sera le double de la précédente, soit $4^{atm},28$.

Il faudrait, outre les corrections précédentes, en faire une autre due au volume de l'iode introduit dans le ballon. Les $4^{gr},465$ introduits à l'état solide ont un volume de $\frac{4,465}{4,95} = 0^{cc},90$. Le gaz introduit dans le ballon lors de l'ouverture occupe donc, non pas son volume entier 429,6, mais seulement $429,6 - 0,9 = 428,7$, c'est-à-dire qu'il faut le diminuer des 0,002 de sa valeur. La correction résultant de cette différence est insignifiante : son importance est du reste beaucoup moindre pour les pressions fortes que pour les pressions faibles.

II. Dans un ballon d'environ 460 centimètres cubes, on a introduit $0^{gr},995$ d'iode. On a fait le vide 2 fois, à $3\frac{1}{2}$ et à $1\frac{1}{2}$ millimètres. On a laissé rentrer l'hydrogène. D'après la mesure faite au cathétomètre et d'après l'observation du baromètre, la pression du gaz était $162^{mm},0$ en mercure réduit à zéro. La température de l'eau placée autour du ballon était $21^{o},5$.

On a chauffé vingt-cinq heures à 440 degrés.

L'ouverture, faite sur du mercure recouvert d'une dissolution de chlorure de sodium, a donné :

Volume de gaz	$26^{cc},8$
Température	$23^{o},0$
Baromètre réduit à 0 degré	$755^{mm},2$
Hauteur de dissolution saline soulevée	33^{mm}
Hauteur réduite en hauteur de mercure	$2^{mm},8$
Tension de vapeur, calculée comme précédemment	$15^{mm},5$

La pression du gaz est donc

$$755,2 - 2,8 - 15,5 = 736,9$$

et son volume réduit à zéro et 760 millimètres est

$$\frac{26,8 \times 736,9}{(1 + 0,00367 \times 23) \times 760} = 23^{cc},97.$$

L'analyse eudiométrique a donné 85,1 d'hydrogène pour 100.

Les $23^{cc},97$ renferment donc :

Hydrogène..... $23,97 \times 0,851 = 20^{cc},40$
Azote.......... $3,97 \times 0,149 = 3^{cc},57$.

Le volume du ballon, mesuré exactement, a été trouvé de $461^{cc},3$ ($460^{gr},0$ d'eau à $24°,3$ et $0^{cc},1$ pour la pointe).

La quantité de gaz qui y a été enfermée lors de la fermeture était donc, en volume ramené à zéro et à 760 millimètres,

$$\frac{461,3 \times 162,0}{(1 + 0,00367 \times 21,5) \times 760} = 91^{cc},13.$$

Ces $91^{cc},13$ contenaient 3,57 d'azote de l'air, soit

$$\frac{0,21}{0,79} \times 3,57 = 0^{cc},97 \text{ d'oxygène}$$

et par conséquent

$$91,13 - 3,57 - 0,97 = 86^{cc},59 \text{ d'hydrogène.}$$

L'oxygène de l'air a brûlé une portion de cet hydrogène, savoir $0,97 \times 2 = 1^{cc},9$. Sur les $86^{cc},59$, il ne restait donc d'hydrogène disponible que

$$86,59 - 1,9 = 84^{cc},7.$$

Le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total est donc

$$\frac{20,4}{84,7} = 0,241.$$

Faisons comme précédemment la correction relative aux proportions non atomiques : on trouve que le rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène est 1,034 ; le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total, au lieu de 24,1, est ainsi 25,1 pour cent.

La pression de l'hydrogène, calculée comme dans l'exemple précédent, est $0^{atm},48$ à 440 degrés, soit pour l'hydrogène et l'iode supposés ensemble à équivalents égaux $0^{atm},96$.

Il faudrait enfin évaluer la correction due au volume de l'iode solide introduit dans le ballon. Les $0^{gr},995$ introduits ont un vo-

lume de $\frac{0,995}{4,95} = 0^{cc},20$. Le gaz introduit dans le ballon lors de la fermeture occupe donc non pas son volume entier $461^{cc},3$, mais seulement $461,3 - 0,2 = 461^{cc},1$, c'est-à-dire qu'il faut le diminuer des 0,004 de sa valeur. Il en résulte que le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène primitif augmente lui-même à très-peu près des 0,004 de sa valeur : au lieu de 24,1 pour 100 il devient ainsi 24,2 pour 100. On voit que, même dans le cas de pressions faibles, la correction dont il s'agit est insignifiante.

III. Un ballon d'environ 400 centimètres cubes a été rempli d'acide iodhydrique à la température de $10°,7$ et à la pression barométrique de $748^{mm},2$.

On a chauffé à 350 degrés en 2 fois, 190 et 69 heures, soit en tout 259 heures : on refroidissait brusquement la marmite après chaque chauffage.

L'ouverture a été faite sur une dissolution saturée de chlorure de sodium bouillie et refroidie à l'abri du contact de l'air :

Volume de gaz	$38^{cc},9$
Température	$12°,0$
Baromètre réduit à zéro	$761^{mm},0$
Hauteur d'eau salée soulevée	335^{mm}
Même hauteur réduite en hauteur de mercure	$28^{mm},8$
Tension de vapeur calculée comme précédemment	$8^{mm},6$
Pression du gaz »	$723^{mm},6$
Volume du gaz réduit à zéro et 760	$35^{cc},48$

L'analyse eudiométrique, faite immédiatement après l'ouverture, a donné 96,7 d'hydrogène pour 100. Les $35^{cc},48$ renferment donc $34^{cc},31$ d'hydrogène et $1^{cc},18$ d'azote.

Le volume du ballon a été trouvé de $394^{cc},8$.

La quantité de gaz enfermée lors de l'ouverture était donc, en volume exprimé à zéro et 760 millimètres,

$$\frac{394,8 \times 748,2}{1,039 \times 760} = 374^{cc},1.$$

Ces $374^{cc},1$ contenaient de l'air dont l'azote a un volume de $1^{cc},18$ et par conséquent l'oxygène $0^{cc},32$, soit en tout $1^{cc},50$.

L'acide iodhydrique réel enfermé dans le ballon, ramené à zéro et à 760 millimètres, était donc 374,1 — 1,50 = 372,6; la moitié de ce nombre, soit $186^{cc},3$, est l'hydrogène de ce gaz. Mais, en chauffant, les $0^{cc},32$ d'oxygène de l'air ont brûlé $0^{cc},64$ d'hydrogène. Il reste donc comme hydrogène disponible $185^{cc},7$.

Après le chauffage, on a retrouvé $34^{cc},31$ d'hydrogène libre. Le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total est donc

$$\frac{34,31}{185,7} = 0,185.$$

Mais ici encore ce nombre doit subir une petite correction, provenant de ce que l'iode et l'hydrogène ne sont pas exactement en proportions atomiques; en effet, on a vu qu'une petite partie de l'acide iodhydrique introduit avait été brûlée par l'oxygène de l'air resté: il y a donc un peu d'iode libre. Pour faire le calcul, remarquons que l'acide iodhydrique introduit est de $372^{cc},6$ dont la moitié, $186^{cc},3$, correspond à l'iode supposé gazeux. L'hydrogène disponible a été trouvé de $185^{cc},7$. Le rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène est donc

$$\frac{186,3}{185,7} = 1,003.$$

Or, quand le rapport des équivalents passe de 1,000 à 1,010, le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total varie de 0,0028. Dans le cas actuel, la variation sera de

$$0,0028 \times 0,3 = 0,00084$$

ou à peu près de 0,001. Donc, pour le cas de proportions atomiques, le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total serait non pas 0,185, mais 0,186.

IV. Terminons par une des expériences faites en ouvrant le ballon sur une dissolution à peu près saturée d'azotate de soude:

Poids d'iode introduit........	$4^{gr},258$
Volume définitif du ballon.....	$410^{cc},9$
Pression à la fermeture.......	$736^{mm},4$
Température...............	$19^{o},0$
Temps de chauffe à 350°......	76 heures.

A l'ouverture on obtient $88^{cc},34$ de gaz, ramené à zéro et 760 millimètres; les forces élastiques des vapeurs émises par la dissolution d'azotate de soude sont calculées d'après le Mémoire de M. Wüllner (*Annales de Poggendorff*, t. CIII), d'une manière analogue à ce qu'on a vu plus haut pour le chlorure de sodium.

D'après l'analyse eudiométrique, les $88^{cc},34$ de gaz contiennent

Hydrogène..... $88^{cc},34 \times 0,649 = 57^{cc},3$
Gaz étrangers... $88^{cc},34 \times 0,351 = 31^{cc},0$

L'analyse a montré également que le sulfate de fer peut absorber 1,9 pour 100 de ces gaz étrangers, soit

$$31,0 \times 0,019 = 1^{cc},68.$$

J'admets que, d'après les expériences rapportées plus haut (n° 8, en note), le triple de ce volume, soit $1,68 \times 3 = 5^{cc},04$, représente le gaz dégagé par la réaction de HI sur (NaO, AzO^5). Dans les gaz étrangers, il y a donc seulement $31,0 - 5,0 = 26^{cc},0$ d'azote dû à l'air resté dans le ballon au moment de la fermeture.

Le reste du calcul s'achève comme pour les autres expériences.

12. *Causes d'erreur.* — Le résultat de chaque expérience dépend à la fois de plusieurs données numériques distinctes fournies par l'observation; c'est dire qu'il est important de discuter les causes d'erreur.

I. La correction peut-être la plus importante est celle qui est relative à ce que l'iode et l'hydrogène enfermés dans le ballon ne sont pas exactement en proportions atomiques. Les différences sont surtout sensibles lorsqu'il reste une quantité notable d'air dans le ballon. Nous avons vu dans les exemples numériques précédents que la correction résultant de cette première cause d'erreur s'évalue d'une manière aussi exacte que possible. Il n'y a pas à s'en inquiéter davantage.

II. L'*air restant* dans le ballon nécessite des corrections dont nous avons également donné le détail. Lorsqu'il y a très-peu d'air, par exemple lorsque le résidu gazeux con-

tient 95 pour 100 d'hydrogène, ce qui correspond environ à 1 pour 100 d'air dans l'hydrogène primitif du ballon, les corrections modifient peu les résultats. Plus il y a d'air, plus elles ont d'importance, et plus par conséquent un peu d'incertitude est à craindre.

III. Les températures inférieures à celle de l'expérience, qui sont traversées pendant le refroidissement, n'ont qu'une influence insensible. C'est ce qui sera démontré par les expériences comparatives rapportées à la fin du présent paragraphe (*voir* n° 13, II). D'ailleurs le refroidissement était rendu aussi brusque que possible; or on verra que la limite de décomposition ne varie qu'assez peu avec la température et que, dès qu'on arrive à des températures de 260 degrés et au-dessous, l'état chimique du système gazeux ne se modifie plus qu'avec une excessive lenteur.

IV. On peut craindre qu'une certaine quantité de *gaz dissous* dans le liquide sur lequel on casse le ballon ne vienne, au moment de l'ouverture, à s'échapper et à se mêler au gaz résidu lorsque la pression dans le ballon est très-faible. Dans les expériences les plus importantes, j'ai évité cet inconvénient, non-seulement en prenant une dissolution saline qui ne dissout que très-peu de gaz, mais encore en la faisant préalablement bouillir pour chasser ce gaz dissous. Pour les pressions très-faibles, j'ai même ouvert les ballons sur du mercure recouvert seulement de 2 centimètres de dissolution saline.

V. On peut craindre qu'inversement une certaine quantité de gaz résidu ne se dissolve dans le liquide sur lequel on ouvre le ballon. Il y a là une cause d'erreur réelle, mais faible, même dans le cas où l'on n'a à mesurer qu'un petit volume gazeux. Il faut surtout remarquer que la solubilité est très-faible quand on opère avec de l'eau chargée de sel, et de plus la dissolution n'est pas immédiate : aussi j'avais toujours soin de faire la mesure du volume gazeux aussi rapidement que possible et l'analyse eudiométrique

aussitôt après. Malgré ces précautions, les expériences faites en ouvrant les ballons sur l'eau donnent des différences assez notables et ne fournissent qu'une première approximation : nous séparerons soigneusement leurs résultats de ceux qui ont été obtenus en faisant l'ouverture sur une dissolution saline.

VI. Une autre cause d'erreur est la présence dans le gaz résidu d'une certaine proportion d'acide iodhydrique. Cet acide se dissout, mais sa dissolution émet des vapeurs qui ont une certaine tension, d'autant plus grande que la dissolution est plus concentrée. Comme, pour mesurer le gaz, on le transvase dans une cuve contenant une grande quantité de liquide, la tension d'acide doit arriver bien vite à être insignifiante. D'ailleurs cette cause d'erreur peut être appréciée par l'absorption que le gaz éprouve avec la potasse caustique : d'après quelques déterminations, j'admets qu'elle ne dépasse guère 1 à 2 pour 100 du volume de gaz mesuré. Si, dans une expérience, on décompose 0,200 d'acide iodhydrique, on trouverait donc 0,202 ou 0,204 au lieu de 0,200. L'influence perturbatrice dont il s'agit semble donc négligeable.

VII. Enfin le verre peut s'attaquer sous l'influence de l'acide iodhydrique, par suite du sulfate de soude qu'il contient, ainsi que l'a montré M. Hautefeuille (*voir* § III, n° 14) : cette altération serait accompagnée de la production simultanée d'eau et d'hydrogène sulfuré ([1]). Nous discuterons tout à l'heure en détail cette cause d'erreur. Remarquons qu'elle est proportionnelle à la surface ; elle a d'autant moins d'importance que la surface est plus petite ; elle est donc beaucoup moins forte pour des expé-

---

([1]) Dans les expériences comparatives qui seront citées tout à l'heure et où l'on a exagéré l'attaque avec des fragments de verre cassé, le gaz recueilli n'avait aucunement l'odeur d'hydrogène sulfuré. La production de ce gaz doit, du reste, varier d'intensité avec la nature du verre employé.

riences faites avec des ballons de 400 à 500 centimètres cubes, ce qui est le cas de ce Mémoire, qu'elle ne le serait en employant de simples tubes de 20, 30, 50 centimètres cubes : en effet, pour ces derniers, le rapport de la surface au volume serait très-grand. D'ailleurs, il n'y a à s'occuper de l'attaque du verre que vers les températures déjà élevées, 440 degrés par exemple. Pour les expériences faites à 350 degrés, on doit pouvoir la négliger.

13. *Expériences pour évaluer différentes causes d'erreur.* — J'ai cherché à apprécier numériquement par des expériences comparatives plusieurs des causes d'erreur.

I. J'ai d'abord examiné au moyen d'expériences *à blanc* si les procédés de mesure adoptés étaient satisfaisants. En enfermant de l'hydrogène dans un ballon, sans y mettre de l'iode, on doit retrouver, après l'ouverture, exactement la quantité de gaz introduit. J'ai pris une pression faible, parce que la plupart des causes d'erreur doivent alors avoir plus d'importance. J'ai fait l'expérience d'abord sans chauffer le ballon, puis en le chauffant longtemps à 440 degrés, afin de rendre manifeste l'attaque du verre par l'hydrogène, si elle pouvait se produire.

Volume du ballon.	Pression et température du gaz à la fermeture.	Gaz (à zéro et à 760mm) introduit à la fermeture.	Gaz (à zéro et à 760mm) retrouvé après l'ouverture.	Rapport du gaz retrouvé au gaz introduit.
	Expérience sans chauffer.			
488cc,9	116mm,9 à 21°,5	69cc,70	69cc,88	**1,003**
	Expérience en chauffant 25 heures et demie à 440°.			
379cc,1	173mm,9 à 23°,4	79cc,88	80cc,26	**1,005** (1)

(1) Après l'ouverture, le gaz restant contenait 98,1 pour 100 d'hydro-

Les pressions initiales ont été mesurées au cathétomètre.

L'ouverture a été faite sur une dissolution saturée de NaCl, non bouillie : de là peut-être le léger excès de gaz trouvé après l'ouverture, la dissolution saline ayant pu céder un peu de gaz dissous.

II. L'influence d'un refroidissement plus ou moins brusque a été déterminée également par des expériences comparatives à 440 degrés. En refroidissant brusquement l'appareil (sept minutes) ou en le laisant refroidir spontanément avec une grande lenteur (trente minutes), on a trouvé des résultats identiques.

Durée en heures. à 440°.	Volume du ballon.	Iode.	Pression à 440° de l'hydrogène introduit.	Hydrogène (à zéro et 760mm), introduit.	Hydrogène (à zéro et 760mm), résidu.	Analyse eudiométrique. Hydrogène.	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
Refroidissement brusque (7 minutes environ).								
	cc	gr	atm	cc	cc			
1	240	1,263	1,35	108,3	24,0	0,878?	1,026	0,228
1	371,7	1,954	1,33	162,7	34,5	0,823	1,056	0,228
Refroidissement très-lent (30 minutes environ).								
1	222,2	1,165	1,31	94,8	19,1	0,789	1,081	0,225

Les ouvertures ont été faites sur l'eau : les résultats obtenus ne sont donc pas tout à fait exacts en valeur absolue; mais les deux séries d'expériences, ayant été conduites d'une manière toute parallèle, sont bien comparables.

Le temps de refroidissement est compté jusqu'au moment où le ballon peut être tenu à la main. Il serait un peu plus long si le gaz était à forte pression, et au lieu de sept minutes il pourrait alors atteindre dix minutes.

III. L'influence de l'attaque du verre par l'acide iodhydrique à 440 degrés a été déterminée également d'une manière comparative. Faisons une première expérience

---

gène. Si d'après cela on comparait les volumes d'hydrogène retrouvé et introduit, on trouverait, toutes corrections faites, 1,021.

comme d'ordinaire, et calculons ainsi la limite apparente de décomposition de l'acide iodhydrique ou de combinaison de l'iode et de l'hydrogène. Recommençons dans les mêmes conditions, mais en introduisant du verre en petits fragments qui doublera ou triplera la surface attaquable. Si le verre n'est aucunement altéré par l'acide iodhydrique, les résultats seront les mêmes dans les deux cas. Si le verre est attaqué, il y aura une différence, et en la comparant au rapport des *surfaces attaquables,* on pourra déterminer la correction à faire subir aux premiers résultats.

Durée en heures.	Volume du ballon en défalquant le volume des fragments de verre.	Iode.	Pression à 440°.	Hydrogène à zéro et 760mm introduit.	Hydrogène à zéro et 760mm résidu.	Analyse eudiométrique. Hydrogène.	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
Pression forte.								
Rapport de la surface totale attaquable à la surface du ballon = 3,41 :								
h 8	cc 375,7	gr 3,872	atm 4,64	cc 332,8	cc 67,5	0,907	1,023	**0,209**
Pression faible.								
Rapport de la surface totale attaquable à la surface du ballon = 2,92 (¹) :								
7 ½	404,6	0,875	0,99	76,2	13,9	0,934	1,009	**0,185**
Rapport de la surface totale attaquable à la surface du ballon = 2,90 :								
25 ½	421,0	0,925	1,00	80,9	10,9	0,933	1,006	**0,137**

(¹) Ces rapports ont été calculés de la manière suivante :

Le ballon-expérience avait un volume de 418cc,2, d'où, en le supposant sphérique, une surface intérieure S = 270cq,4.

On y a introduit les débris d'un ballon dont le volume était de 400cc,4, et par conséquent la surface intérieure, supposée sphérique, de 262cq,7 ; mais, pour éviter d'avoir de la poussière de verre, on n'a pris qu'une fraction du poids égale aux $\frac{37,6}{44,75}$ de ces débris, soit une surface intérieure

Pour les deux dernières expériences, les mesures de pression ont été faites au cathétomètre.

Dans la discussion qui va suivre, nous ne ferons pas usage des résultats de la troisième expérience, car la température de 440 degrés y a été maintenue plus longtemps qu'il n'est nécessaire pour les déterminations ordinaires, où la limite est atteinte au bout de quelques heures seulement. Les conclusions qui suivent ne s'en accentueraient donc que davantage, puisqu'il semble que l'attaque est un peu plus sensible quand on chauffe plus longtemps.

Dans la seconde expérience, on a déterminé la proportion de gaz absorbable par le sulfate de cuivre (hydrogène sulfuré ?) : elle était de 0,005.

Dans aucune des trois déterminations, le gaz recueilli n'avait l'odeur d'hydrogène sulfuré. Il est donc probable qu'*avec le verre employé* la réaction se bornait à peu près à la suivante :

$$NaO, SO^3 + 4HI = NaS + 4HO + 4I.$$

égale à $\frac{37,6}{44,75}$ 262,7. Le rapport de la surface (d'un côté) des morceaux de verre à la surface du ballon-expérience est donc

$$\left(262,7 \frac{37,6}{44,75} : 270,4\right) = 0,816.$$

Il faut tenir compte, en outre, de la surface latérale correspondant à l'épaisseur des morceaux de verre cassé. On a choisi 97 de ces morceaux : on a mesuré, un à un, leur surface $45^{cq},55$ et leur périmètre total $257^c,4$: on les a pesés, puis au moyen du poids spécifique 2,77 on a calculé leur volume $2^{cc},894$: d'où l'épaisseur moyenne $0^c,064$, et par conséquent la surface latérale $257^c,4 \times 0,064 = 16^{cq},35$. Le rapport à la surface à plat 45,55 est $16,35 : 45,55 = 0,36$. La surface à plat est elle-même les 0,816 de la surface S du ballon-expérience : donc la surface latérale est

$$0,36 \times 0,816 \times S = 0,294 \times S.$$

On a donc exposé à l'attaque de l'acide iodhydrique :

La surface du ballon-expérience	S
La surface latérale des morceaux de verre	$0,29 \times S$
La surface à plat des morceaux de verre qui doit être prise 2 fois, parce qu'elle agit sur ses deux faces : $0,816S \times 2$.....	$1,63 \times S$
En tout	$2,92 \times S$

Quant au volume réel laissé libre pour les gaz, il est égal au volume du ballon $418^{cc},2$ diminué du volume du verre cassé, lequel est le quotient de son poids par le poids spécifique : $418,2 - \frac{37,6}{2,77} = 404^{cc},6.$

En résumé, pour deux pressions qui sont à peu près dans le rapport de 1 à 5, on arrive aux rapports

0,209 et 0,185,

tandis que les rapports normaux, obtenus sans ajouter de verre cassé, sont respectivement (*voir* plus loin § IV)

0,240 et 0,260.

L'attaque du verre est donc réelle, quoique restreinte; mais ce qu'il y a d'important, c'est qu'avec le verre cassé l'attaque est beaucoup plus apparente dans le cas des pressions faibles où le rapport est amené de 0,260 à 0,185, soit une différence de 0,075 : dans le cas des pressions fortes, le rapport passe de 0,240 à 0,209, soit une différence de 0,031 seulement. Cela se conçoit très-bien, car, en chauffant suffisamment longtemps, le poids d'hydrogène consommé pour l'attaque du verre ne doit guère dépendre de la pression; une même attaque de verre sera donc d'autant plus sensible qu'il y aura moins d'hydrogène dans le ballon, car elle le fait disparaître en le changeant en eau [1]. Par exemple, supposons que dans un ballon rempli à une forte pression le poids d'hydrogène consommé soit le dixième de la quantité introduite ou $\frac{P}{10}$: dans un ballon identique, rempli à une pression cinq fois

[1] On est porté quelquefois à raisonner d'une manière inverse : en partant, par exemple, de l'acide iodhydrique, on se dit que, dans le cas des pressions plus faibles, la décomposition que produit le verre doit donner l'apparence d'une décomposition plus forte. Cela serait vrai si dans l'attaque du verre l'hydrogène était mis en liberté. Mais il n'en est rien, puisqu'en réagissant sur le sulfate de soude l'hydrogène produit de l'eau :

$$NaO, SO^3 + 4HI = NaS + 4HO + 4I.$$

Donc, dans le cas où le verre paraît plus fortement attaqué, il reste moins d'hydrogène libre, et le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total diminue : en d'autres termes, on croit qu'il y a moins d'acide iodhydrique décomposé.

moindre et contenant par conséquent un poids $p = \frac{P}{5}$ d'hydrogène, le poids d'hydrogène consommé par l'attaque du verre sera encore $\frac{P}{10} = \frac{1}{2} p$: il sera la moitié et non plus le dixième de la quantité primitivement introduite.

Il résulte de là que la petite différence (de 0,240 à 0,260), observée pour les fractions de décomposition de l'acide iodhydrique à de faibles et à de fortes pressions, est encore trop petite. Il faut l'augmenter un peu pour obtenir la valeur qu'elle aurait dans des vases complétement inattaquables. On peut même calculer, tant bien que mal, cette correction, en se reportant aux deux premières expériences décrites ci-dessus. Pour la pression forte, quand la surface attaquable passe de 1 à 3,41, le rapport passe de 0,240 à 0,209 : la différence est 0,031 ; pour une surface 1, il faut donc augmenter le rapport de

$$\frac{0,031}{3,41 - 1} = 0,0129.$$

Dans le cas des pressions faibles, il faut l'augmenter de

$$\frac{0,075}{2,92 - 1} = 0,039.$$

Donc les coefficients de décomposition dans les deux cas sont, non pas 24,0 et 26,0 pour 100, mais

$$24,0 + 1,3 = 25,3 \quad \text{(pressions fortes)}$$

et

$$26,0 + 3,9 = 29,9 \quad \text{(pressions faibles)}.$$

Toutes ces corrections sont importantes ; elles seront discutées de nouveau et appliquées dans les conclusions du § IV, relatif aux expériences faites à 440 degrés.

§ III. — Expériences antérieures de M. Hautefeuille (¹).

« **14**. L'acide iodhydrique possède la propriété de se dissocier à des températures qui se prêtent facilement aux déterminations thermométriques, mais l'activité chimique exceptionelle de ce corps, amenant sa décomposition partielle par les éléments du verre, modifie dans une proportion considérable les résultats dus à l'action de la chaleur seule.

» Pour apprécier l'influence que le verre peut avoir sur les phénomènes que je vais exposer, j'ai fait passer de l'acide iodhydrique sur du verre concassé et chauffé au-dessous du rouge. La production de l'eau et celle de l'hydrogène sulfuré sont manifestes. Le verre devenu opaque abandonne à l'eau, en reprenant sa transparence, de l'iodure de sodium. Le sulfate de soude signalé dans tous les verres par M. Pelouze est donc la cause unique de l'altération du verre par l'acide iodhydrique, du moins lorsque la température n'est pas très-élevée ; cette altération est accompagnée de la production simultanée d'eau, d'acide sulfhydrique, d'iode, d'un iodure alcalin et d'une petite quantité d'eau. De cette observation nous pouvons conclure que si nous cherchons à apprécier, par la coloration violette de l'iode mis en liberté, la température à laquelle le gaz iodhydrique doit être chauffé pour se décomposer, nous devons examiner si la coloration du gaz et l'attaque du verre ne se produisent pas simultanément.

» **15**. L'acide iodhydrique chauffé progressivement com-

(¹) Ce paragraphe est la reproduction *in extenso* de la Note publiée par M. Hautefeuille dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIV, année 1867, 1er semestre, p. 608. Elle n'avait pas été reproduite jusqu'ici dans les *Annales de Chimie et de Physique*.

mence à présenter une nuance violette appréciable sous une épaisseur de 10 centimètres, vers 180 degrés, température probablement inférieure à celle à laquelle commence la dissociation de cet acide, car le tube est tapissé d'un enduit léger, dont la formation entraîne la mise en liberté de l'iode. La coloration du gaz augmente lentement jusqu'à 440 degrés ; mais de 440 degrés à 700 degrés la quantité des gaz dissociés, mesurée par le volume de l'hydrogène libre, croît très-rapidement ([1]). Cette proportion varie d'ailleurs avec l'étendue des surfaces ; ainsi en faisant circuler sous la pression atmosphérique un courant d'acide iodhydrique dans un tube rempli de verre en poudre grossière, afin qu'il ne puisse pas faire masse et que le gaz passe facilement à travers les interstices que laissent les morceaux, la proportion des gaz dissociés a été de 2,6 pour 100 à 440 degrés et de 34 pour 100 à 700 degrés. Si, au lieu d'augmenter la surface, on enferme un volume limité de gaz dans un tube scellé, on arrive à des résultats numériques curieux, parce qu'ils décèlent quelque loi masquée par les perturbations qu'apporte l'attaque du verre.

» Voici ces résultats, que je m'abstiens d'interpréter ([2]) :

Pression supportée par l'acide iodhydrique.	Masse gazeuse dissociée à la température de l'ébullition du soufre.
m 0,760	2,6 pour 100.
1,497	3,1
1,717	3,7
1,910	6,1
1,950	6,4

([1]) « Entre ces limites de température, l'acide iodhydrique se décomposant également dans des tubes en porcelaine, les traces d'eau n'apportent qu'une légère perturbation. » (*Note de M. Hautefeuille.*)

([2]) Il résulterait de ces déterminations que la dissociation de l'acide iodhydrique augmente avec la pression, ce qui est absolument inexact, au

» 16. La proportion des gaz dissociés dans l'acide iodhydrique porté à une température donnée est augmentée dans une proportion considérable par la mousse de platine ([1]), ainsi que le prouvent les nombres consignés dans le tableau suivant :

Température.	Masse gazeuse dissociée.
700 degrés environ.	22,2 pour 100.
440	19,5
250	18,7
195	17,5
175 ([2])	10,5

» La mousse de platine, qui abaisse la température de décomposition de l'acide iodhydrique d'une façon si remarquable, jouit, ainsi que M. Corenwinder l'a observé dès 1851, de la propriété de déterminer la combinaison de l'iode et de l'hydrogène. En faisant passer sur la mousse de platine, maintenue à une température fixe, des volumes rigoureusement égaux d'hydrogène et d'iode, la proportion de ces éléments restés libres est égale à celle qui se sépare lorsqu'on y fait passer de l'acide iodhydrique pur à la même température.

» L'expérience se fait facilement de la façon suivante : un tube d'un mètre de long, d'un petit diamètre, replié

---

point de vue de la grandeur de la limite, comme on le verra au § IV.

Il est probable que les expériences ont duré trop peu de temps et qu'on y est resté bien au-dessous de la limite. La décomposition est bien plus rapide pour les fortes pressions que pour les faibles. C'est pour cela sans doute que pour les unes on a eu 6 pour 100 et pour les autres 3 pour 100 seulement. En d'autres termes, dans toutes les questions de dissociation, il faut prendre en considération, non-seulement la grandeur de la limite, mais encore la vitesse de la réaction. (*Note de l'Auteur.*)

([1]) Cette interprétation des résultats de l'expérience n'est pas exacte : elle sera discutée dans le § X. (*Note de l'Auteur.*)

([2]) « Au-dessous de 180 degrés, la mousse de platine cesse de fonctionner régulièrement ; l'iode se condense à sa surface. » (*Note de M. Hautefeuille.*)

plusieurs fois sur lui-même dans un plan horizontal et rempli de mousse de platine, est placé dans une étuve à air chaud porté à 195°. On fait arriver dans ce tube un courant d'acide iodhydrique pur, dont on décompose les 22 pour 100 dans le tube même, en chauffant au rouge la portion située hors de l'étuve. Le gaz recueilli et analysé, après son passage sur la mousse maintenue à 195°, ne renferme plus que 17,5 pour 100 de son volume d'hydrogène et d'iode à l'état libre.

» Lorsqu'on fait passer sur de la mousse de platine de l'hydrogène et de l'iode, on peut obtenir un gaz extrêmement riche en acide iodhydrique en faisant entrer l'iode pour plus de moitié dans la composition du mélange gazeux.

» 17. L'iode et l'hydrogène, qui, séparément, sont sans action sensible sur le verre chauffé à la température de son ramollissement, réunis, l'attaquent comme le fait l'acide iodhydrique. Si la quantité d'iode est très-faible, le gaz, après son passage dans le tube chauffé, n'est plus coloré; il se produit de l'acide iodhydrique. Au-dessous du rouge, à 440 degrés par exemple, l'iode et l'hydrogène, passant dans un tube, ne fournissent que des traces d'acide iodhydrique; mais ces deux corps, maintenus en contact à sec pendant une heure dans un tube scellé porté à cette même température de 440 degrés (¹), si facile à maintenir constante pendant plusieurs heures, donnent naissance à des proportions d'acide iodhydrique d'autant plus fortes que le tube, rempli d'hydrogène sous la pression ordinaire, contient un poids plus considérable d'iode (²).

(¹) « Au moyen des appareils employés par MM. Deville et Troost pour prendre des densités de vapeur dans le soufre bouillant. »

(*Note de M. Hautefeuille.*)

(²) « Le soufre et le sélénium chauffés avec de l'hydrogène dans des tubes

» Le tableau suivant met en évidence ce résultat :

Poids de l'iode pour 100cc d'hydrogène pris à 760mm et à zéro.	Rapport entre l'hydrogène libre et l'hydrogène total.
461mgr	0,62
510	0,54
613	0,45
709	0,45
751	0,37
764	0,35
840	0,36
987	0,26
1351	0,148
4141	0,057

» Dès que les gaz présentent la composition indiquée par le tableau, l'iode resté libre ne se combine plus à l'hydrogène; il s'établit donc un équilibre variable avec les quantités relatives des corps réagissants. Cet équilibre, ne s'établissant que lentement, conduit à soupçonner qu'il est le résultat de combinaisons et de décompositions successives, déterminées par les oscillations de la température qui, pour se répéter un grand nombre de fois, réclament un temps notable. L'enduit d'iodure de sodium qui tapisse le tube, les traces de vapeur d'eau et d'acide sulfhydrique qui s'y trouvent avec l'iode et l'hydrogène concourent au résultat final qui est la formation de l'hydracide.

» J'ajouterai, en terminant, qu'on peut combiner l'iode à l'hydrogène par *entraînement*, en faisant brûler un mélange de vapeur d'iode, d'hydrogène et de gaz tonnant. »

---

scellés à 440 degrés donnent des acides sulfhydrique et sélénhydrique. A cette même température, l'acide arsénieux donne de l'acide arsénique, l'acide sulfureux de l'acide sulfurique et du soufre. »

(*Note de M. Hautefeuille.*)

§ IV. — Dissociation de l'acide iodhydrique à la température de 440 degrés.

18. A la température de 440 degrés, l'acide iodhydrique se décompose très-vite et inversement, l'hydrogène réagit très-vite sur l'iode : au bout de quelques heures, l'équilibre est atteint. On constate une petite différence dans la vitesse de la réaction suivant la pression, mais elle est peu sensible. La température de 440 degrés se prête donc surtout à l'étude de la grandeur de la limite et de ses variations avec la pression. Mes recherches, dans cette direction, ont été très-multipliées et poussées à de très-faibles pressions. Pour obtenir la valeur absolue de la limite dans les différents cas, il a fallu améliorer successivement les procédés de mesure : dans les premières expériences, les ballons étaient ouverts sur l'eau; dans les dernières, ils l'ont été sur une dissolution saturée et bouillie de chlorure de sodium.

Les pressions employées ont été les suivantes, en les calculant pour l'ensemble des deux gaz, hydrogène et vapeur d'iode, à la température de 440 degrés :

1° Pression forte de $4^{atm},5$ à 5 atmosphères, correspondant à de l'hydrogène enfermé à froid sous une pression d'un peu moins de 1 atmosphère ;

2° Pression moyenne de $2^{atm},6$ correspondant à de l'hydrogène enfermé à froid sous $\frac{1}{2}$ atmosphère; ce sont les mêmes conditions que quand on remplit un ballon d'acide iodhydrique à froid ;

3° Pression faible de 1 atmosphère ou un peu moins ;

4° Pression très-faible de $0^{atm},4$;

5° Pression extrêmement faible de $0^{atm},2$.

19. *Pression forte de $4^{atm},5$ environ.* — On constate d'abord à cette pression que la limite est atteinte en

quelques heures et à très-peu près au bout d'une heure [1].

Les expériences suivantes, où l'ouverture a été faite sur une dissolution de chlorure de sodium, conduisent à la valeur absolue qui paraît la plus probable pour la grandeur de la limite. On a chauffé beaucoup plus de temps qu'il n'était nécessaire, afin d'être absolument sûr que l'équilibre fût atteint :

Durée en heures à 440°.	Volume du ballon.	Iode.	Pression à 440° de l'hydrogène et de l'iode.	Hydrogène à zéro et 760mm introduit.	Hydrogène à zéro et 760mm résidu.	Analyse eudiométrique. Hydrogène.	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
h m	cc	gr	atm	cc	cc			
1 45	415,3	4,235	4,47	355,3	80,5	0,872	1,048	**0,240**
22	429,6	4,465	4,28	352,0	74,4	0,821	1,116	**0,243**
22	435,9	4,491	4,46	371,9	81,6	0,866	1,062	**0,236**

Le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total a été ici, comme dans tout le reste du Mémoire, corrigé de la différence due à ce que l'iode et l'hydrogène ne sont pas exactement en proportions atomiques.

Ces expériences, de durées si différentes, donnent le même résultat; c'est la preuve qu'il ne faut pas s'exagérer l'influence perturbatrice de l'attaque du verre, qu'on aurait pu croire d'autant plus forte qu'on eût chauffé plus longtemps.

---

[1] Voici à ce sujet trois expériences comparatives où l'ouverture était faite sur l'eau; les valeurs absolues des résultats sont trop faibles à cause de la petite quantité de gaz qui se dissout dans l'eau; la comparaison au point de vue de l'influence du temps n'en est pas moins très-nette.

Durée en heures à 440°.	Volume du ballon.	Iode.	Pression à 440°.	Hydrogène à zéro et 760mm introduit.	Hydrogène à zéro et 760mm résidu.	Analyse eudiométrique. Hydrogène.	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
	cc	gr	atm	cc	cc			
1	215,3	2,271	4,45	183,2	35,2	0,806?	1,090	**0,218**
8	214,4	2,253	4,46	183,1	33,4?	0,797	1,082	**0,206**
16	378,7	4,035	4,58	331,2	62,4	0,860	1,072	**0,208**

20. *Pression moyenne de* $2^{atm},3$. — Voici d'abord, pour cette pression, de premières expériences faites en ouvrant les ballons sur l'eau. Les résultats sont trop faibles (à cause de la solubilité du gaz), mais on constate déjà une petite différence avec la limite obtenue pour la pression forte dans les expériences analogues (n° 19, en note). On remarquera, en outre, une expérience qui n'a duré que vingt minutes; en si peu de temps, on est encore assez loin de l'équilibre et les 31 pour 100 du mélange gazeux sont encore non combinés. Au bout d'une heure, la limite paraît déjà atteinte.

Durée en heures à 440°.	Volume du ballon.	Iode.	Pression à 440°.	Hydrogène à zéro et 760mm introduit.	Hydrogène à zéro et 760mm résidu.	Analyse eudiométrique. Hydrogène.	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
h m	cc	gr	atm	cc	cc			
0 20	369,5	1,964	2,25	159,1	44,8	0,839	1,086	0,306
1	240	1,263	2,36	108,3	24,0	0,878?	1,026	0,228
1	371,7	1,954	2,29	162,7	34,5	0,823	1,056	0,228
8	354,7	1,869	2,26	153,4	33,8	0,811	1,072	0,240

Les expériences suivantes donnent des valeurs absolues plus rigoureuses, parce que l'ouverture a été faite sur une dissolution concentrée de chlorure de sodium bouillie, où la solubilité des gaz est très-faible. Celle qui mérite le plus de confiance est la seconde, parce que la mesure de pression y a été faite au moyen d'un cathétomètre; le temps de chauffe, dix-huit heures, est assez long pour qu'on n'ait pas de doutes sur l'établissement de l'équilibre ([1]).

([1]) Voici une expérience qui donne un résultat beaucoup plus faible sans que je m'explique la cause de cette anomalie :

Durée en heures à 440°.	Volume du ballon.	Iode.	Pression à 440°.	Hydrogène à zéro et 760mm introduit.	Hydrogène à zéro et 760mm résidu.	Analyse eudiométrique. Hydrogène.	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
h	cc	gr	atm	cc	cc			
22	394,2	2,138	2,42	182,2	35,8	0,929	1,032	0,206

Ouverture sur une dissolution de chlorure de sodium.

Pour l'expérience de dix-huit heures, la pression a été mesurée au cathétomètre.

Durée en heures à 440°.	Volume du ballon.	Iode.	Pression à 440°.	Hydrogène à zéro et 760mm introduit.	résidu.	Analyse eudiométrique. Hydrogène.	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
h m	cc	gr	atm	cc	cc			
9 30	391,7	2,163	2,34	175	40,0	0,829	1,087	**0,253**
18	471,0	2,604	2,24	202,1	46,7	0,779	1,133	**0,263**

21. *Expériences en partant de l'acide iodhydrique.* — Les expériences précédentes, faites en partant de l'iode et de l'hydrogène introduit à $\frac{1}{2}$ atmosphère, peuvent être rapprochées des expériences faites en partant de l'acide iodhydrique à 1 atmosphère; en effet, à 440 degrés, les pressions des deux systèmes gazeux sont les mêmes, puisque l'acide iodhydrique contient la moitié de son volume d'hydrogène.

En partant de l'acide iodhydrique, on devrait arriver à un nombre sensiblement égal à celui qu'on obtient en partant de l'hydrogène et de l'iode. On verra que c'est ce qui a lieu pour la température de 350 degrés; à 440 degrés la proportion d'hydrogène libre est à peu près la même dans les deux cas, mais la concordance est moins satisfaisante [1]. Je donne ci-après les résultats de toutes les déterminations, sans exception, quoique je les considère comme plus ou moins défectueuses.

---

[1] On voit qu'en partant de l'acide iodhydrique, les nombres obtenus sont plus faibles qu'en partant de l'iode et de l'hydrogène. Peut-être cela vient-il de ce que, dans le premier cas, l'attaque du verre a plus d'importance, puisque, l'acide iodhydrique étant tout formé, elle se produit dès le commencement de l'expérience.

Durée en heures à 440°.	Volume du ballon.	Pression à 440°.	Hydrogène à zéro et 760mm introduit.	Hydrogène à zéro et 760mm résidu.	Analyse eudiométrique. Hydrogène.	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
h	cc	atm	cc	cc			
5	420,0	2,41	193,9	41,3	0,922	1,010	**0,216**
8	407,7	2,38	185,5	39,4	0,895	1,013	**0,217**
$8\frac{1}{4}$	374,8	2,34	167,8	35,7	0,815	1,016	**0,218**
12	471,8	2,41	217,0	42,9	0,902	1,011	**0,204 ?**

Pour les deux premières expériences, le ballon a été ouvert sur une dissolution de chlorure de sodium; pour la troisième, sur une dissolution d'azotate de soude; pour la quatrième, sur une dissolution bouillie de chlorure de sodium.

22. *Pression faible de* $0^{atm},9$. — A cette pression, la limite est atteinte déjà beaucoup plus lentement qu'aux pressions plus fortes. C'est ce qui résulte d'expériences comparatives où l'ouverture était faite sur l'eau et où, par conséquent, les résultats doivent être un peu trop faibles en valeur absolue.

Durée en heures à 440°.	Volume du ballon.	Iode.	Pression à 440°.	Hydrogène à zéro et 760mm introduit.	Hydrogène à zéro et 760mm résidu.	Analyse eudiométrique. Hydrogène.	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
	cc	gr	atm	cc	cc			
1	379,4	0,809	0,85	61,6	17,9	0,741 ?	1,156	**0,334**
8	402,9	0,848	0,91	69,9	17,5	0,822 ?	1,067	**0,269**

Les expériences suivantes [1] sont plus rigoureuses,

[1] Voici une expérience qui donne un résultat beaucoup plus faible sans que je m'explique la cause de cette anomalie :

Durée en heures à 440°.	Volume du ballon.	Iode.	Pression à 440°.	Hydrogène à zéro et 760mm introduit.	Hydrogène à zéro et 760mm résidu.	Analyse eudiométrique. Hydrogène.	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
	cc	gr	atm	cc	cc			
7	512,8	1,112	1,03	101,3	23,4	0,959	0,965	**0,221**

parce que l'ouverture a été faite sur une dissolution concentrée de chlorure de sodium et parce que la pression de l'hydrogène introduit a été mesurée au cathétomètre ; la deuxième expérience surtout, d'après toutes les précautions prises, est très-satisfaisante :

Durée en heures à 440°.	Volume du ballon.	Iode.	Pression à 440°.	Hydrogène à zéro et 760mm introduit.	Hydrogène à zéro et 760mm résidu.	Analyse eudiométrique. Hydrogène.	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
h	cc	gr	atm	cc	cc			
24 ½	390,4	0,851	0,92	68,6	16,9	0,781	1,091	**0,271**
25	461,3	0,995	0,96	84,6	20,4	0,851	1,034	**0,251**

Pour l'expérience qui a duré vingt-quatre heures et demie, l'ouverture a été faite sur une dissolution de chlorure de sodium bouillie avec grand soin.

Pour la deuxième expérience, on a ouvert le ballon sur du mercure recouvert d'une dissolution de chlorure de sodium.

23. *Pressions très-faibles de* $0^{atm},5$. — En arrivant à ces pressions très-faibles, j'ai augmenté beaucoup le temps de chauffe, afin de ne pas risquer de ne pas atteindre l'équilibre.

Durée en heures à 440°.	Volume du ballon.	Iode.	Pression à 440°.	Hydrogène à zéro et 760mm introduit.	Hydrogène à zéro et 760mm résidu.	Analyse eudiométrique. Hydrogène.	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
h	cc	gr	atm	cc	cc			
74	451,4	0,477	0,47	40,8	9,7	0,906	1,029	**0,245** (¹)

L'ouverture a été faite sur une dissolution de chlorure de sodium préalablement bouillie.

(¹) Voici une expérience qui a donné un résultat beaucoup plus faible, sans que je m'explique cette anomalie, si ce n'est par la difficulté des mesures pour ces expériences, où le gaz résidu n'a qu'un très-petit volume :

Durée en heures à 440°.	Volume du ballon.	Iode.	Pression à 440°.	Hydrogène à zéro et 760mm introduit.	Hydrogène à zéro et 760mm résidu.	Analyse eudiométrique. Hydrogène.	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
h	cc	gr	atm	cc	cc			
45 ½	414,3	0,436	0,48	38,1	8,1	0,970	1,006	**0,216**

Quoique la pression soit ici beaucoup plus faible que dans les expériences précédentes, on n'aperçoit pas bien la loi du phénomène; aussi j'ai voulu avoir recours à des pressions plus faibles encore, sans me donner la peine de rendre plus nombreuses les expériences actuelles qui sont restées ainsi incomplètes. Il est probable que les résultats obtenus ci-dessus sont trop faibles.

24. *Pressions extrêmement faibles de* $0^{atm},2$. — Les expériences relatives à ces pressions avaient une très-grande importance et ont été faites avec tout le soin possible. Elles sont très-délicates, parce que le temps de chauffe est considérable et parce que le volume gazeux obtenu comme résidu est très-petit; les erreurs qui seraient faites sur sa détermination se traduiraient ainsi par des erreurs très-considérables sur le résultat final. A des pressions encore plus faibles, ces mêmes chances d'erreur auraient été par trop amplifiées. Ici, au contraire, on peut, je crois, répondre des résultats obtenus, comme le montrerait du reste une discussion détaillée. Les expériences ont duré d'ailleurs pendant près de cinq jours entiers, jour et nuit, ce qui, d'après ce qui a lieu aux autres pressions, doit être bien suffisant pour la production de l'équilibre [1]. Les résultats obtenus sont parfaitement concordants. On doit s'attacher surtout à la seconde expérience, parce que, pour celle-là seulement, l'iode et l'hydrogène étaient presque exactement en proportions atomiques.

---

[1] Rappelons à ce sujet que, aux pressions moyennes de $2^{atm},3$, l'équilibre paraît atteint au bout d'une heure (*voir* plus haut, n° 20).

Durée en heures à 440°.	Volume du ballon.	Iode.	Pression à 440°.	Hydrogène à zéro et 760mm introduit.	Hydrogène à zéro et 760mm résidu.	Analyse eudiométrique. Hydrogène.	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
	cc	gr	atm	cc	cc			
119	496,8	0,260	0,194	18,47	4,25	0,589	1,238	**0,297**
119	497,0	0,255	0,234	22,15	6,38	0,741	1,013	**0,292**

Pour la première expérience, le ballon a été ouvert sur une dissolution de chlorure de sodium bouillie : pour la seconde, sur du mercure recouvert d'une dissolution de chlorure de sodium.

25. *Influence de la pression sur la grandeur de la limite : discussion.* — L'intérêt des expériences faites à 440 degrés se concentre surtout sur l'influence qu'a sur la grandeur de la limite la pression des gaz réagissants, c'est-à-dire le degré de rapprochement de leurs molécules. Malheureusement, les résultats numériques obtenus ci-dessus présentent certaines divergences, certaines incertitudes. Cependant, d'après ce qui précède et en s'attachant aux déterminations les plus précises, on peut admettre que la fraction de décomposition de l'acide iodhydrique, c'est-à-dire le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène introduit, est :

	atm	Pour 100.
A la pression	4,5........	24
»	2,3........	25,5 (avec HI, 22?)
»	1,0........	26
»	0,5........	25?
»	0,2........	29

Les différences entre ces nombres sont-elles réelles, et ne pourrait-on pas les regarder comme étant de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience? Telle est la question qu'il s'agit de discuter pour savoir si la limite qui caractérise l'équilibre n'est pas constante, quelle que soit la pression.

Remarquons par-dessus tout que, lorsqu'on arrive à des pressions extrêmement faibles de $0^{atm},2$, c'est-à-dire 22 fois plus petites que les plus fortes pressions employées, le coefficient de décomposition monte à 29 pour 100 : il est alors tellement supérieur aux nombres obtenus pour de fortes pressions qu'il est bien difficile d'admettre que la différence vienne simplement d'erreurs d'expériences.

Remarquons en outre que les principales causes d'erreur dont il n'a pas été tenu compte dans le calcul tendent à élever le coefficient de décomposition, et cela d'autant plus que la pression est plus faible : il en résulte que, lors même que les nombres donnés ci-dessus devraient être considérés comme égaux entre eux, les corrections qu'on devrait en toute rigueur leur faire encore subir tendraient à produire une différence entre eux. Insistons sur ce point qui est très-important.

Si l'on veut bien se reporter aux détails contenus dans le § II (nos 11, 12 et 13), relatifs aux procédés et au calcul des expériences, on verra que, pour obtenir les rapports qui précèdent, on a tenu compte par des corrections :

1° Des petites quantités d'air enfermé dans le ballon en même temps que l'hydrogène;

2° De ce fait que l'hydrogène et l'iode introduits ne sont pas exactement en proportions atomiques.

Mais on n'a pas tenu compte des causes d'erreur suivantes :

1° L'acide iodhydrique, en présence de sa dissolution aqueuse, conserve dans le gaz résidu une certaine tension de vapeur, ce qui rend trop grand le volume observé après l'ouverture [1].

---

(1) Nous nous sommes peu préoccupé de cette cause d'erreur, parce que, pour mesurer le volume du gaz résidu, on le transvase du ballon dans un tube gradué; il s'y trouve en présence d'une dissolution de sel marin qui n'est plus chargée d'acide iodhydrique.

2° Une portion du gaz du ballon se dissout dans le liquide employé pour l'ouverture, ce qui rend un peu trop petit le volume de ce gaz.

3° A 440 degrés, l'acide iodhydrique formé a dû attaquer un peu le verre, en produisant de l'eau avec la petite quantité de sulfate de soude qu'il contient; cette attaque du verre doit être la cause d'erreur la plus notable : elle rend trop petit le volume de gaz résidu observé, ainsi qu'il résulte des expériences comparatives du § II (n° 13, III).

La première cause d'erreur est surtout sensible dans le cas de pressions fortes, parce qu'alors seulement, après l'ouverture, le gaz qui reste dans le ballon est en présence d'une dissolution d'acide iodhydrique assez concentrée. Elle tend à rendre trop grands les résultats calculés dans cette série d'expériences.

La seconde et la troisième cause d'erreurs ont d'autant plus d'influence que la pression initiale dans le ballon était plus petite. Elles tendent à donner un nombre trop faible, et cela d'autant plus que la pression initiale est plus petite. Il faudrait donc faire subir aux résultats calculés de nouvelles corrections, dont les éléments ont été en partie donnés à la fin du § II (n° 13, III).

Par exemple, au point de vue de l'attaque du verre, il semble résulter des expériences comparatives que, à la pression de $4^{atm},4$, la fraction de décomposition observée doit être augmentée de 1,3 et qu'à la pression de $1^{atm},0$ elle doit être augmentée de 2,8 pour 100. Ainsi :

	atm		Pour 100.		Pour 100.
A la pression de	4,4,	au lieu de	24,	on aurait	25,3
»	2,3	»	25,5	»	»
»	1,0	»	26	»	29,8
»	0,5	»	25?	»	»
»	0,2	»	29	»	»

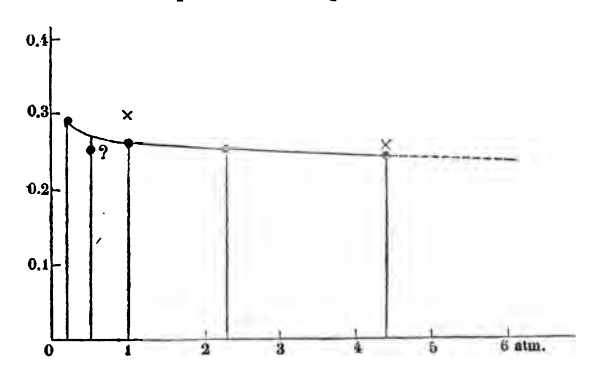
Donc, lors même que les nombres primitifs seraient considérés comme égaux, on arriverait, en tenant compte

des corrections dues à l'attaque du verre, à produire entre eux des différences dans le sens indiqué : il en serait de même pour les corrections dues à la dissolution de l'hydrogène dans le liquide et pour celles qui se rattachent à la tension de vapeur de l'acide iodhydrique (1).

La loi apparaît ainsi beaucoup plus manifeste. Cette discussion montre que les causes d'erreur tendent à rapprocher entre eux les résultats apparents au lieu de les écarter les uns des autres. Les expériences comparatives relatives à l'attaque du verre précisent même tant bien que mal les corrections. On peut donc conclure que, *lorsque la pression varie de* $4^{atm},4$ *à* $0^{atm},2$, *la limite qui caractérise l'équilibre varie elle-même, d'abord très-lentement, ensuite plus rapidement : plus la pression est faible, plus il y a d'hydrogène libre dans l'action de l'iode sur l'hydrogène.* Seulement ces variations sont très-minimes.

Le tracé graphique ci-dessous exprime ces résultats :

Fig. 3. — Rapports de l'hydrogène libre à l'hydrogène total pour différentes pressions.



Les ordonnées des points ronds représentent le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total, calculé sans tenir compte de l'attaque du verre.

Les ordonnées des croix représentent le même rapport calculé en tenant compte de cette attaque pour huit heures de chauffe.

(1) La correction relative à la tension de vapeur de l'acide iodhydrique

26. *Comparaison avec les expériences de M. Hautefeuille.* — Comparons maintenant les expériences précédentes avec celles que M. Hautefeuille a publiées pour la température de 440 degrés (*voir* § III, nos 15 et 17).

I. De premières expériences, faites en partant de l'acide iodhydrique à différentes pressions, paraissent absolument contraires à mes résultats, mais il est facile d'expliquer cette contradiction.

Pression de l'acide iodhydrique en millimètres de mercure.	Pression de l'acide iodhydrique en atmosphères.	Masse gazeuse dissociée à la température de 440 degrés.
	atm	
760	1,00	2,6 p. 100.
1497	1,97	3,1
1717	2,26	3,7
1910	2,51	6,1
1950	2,57	6,4

Le tracé graphique de ces expériences est figuré ci-contre (*fig.* 4) : elles tendraient à faire conclure que plus la pression augmente et plus il y a d'acide iodhydrique décomposé, ce qui est absolument contraire à tout ce qu'on sait sur les questions de ce genre. Enfin le temps de chauffe n'est pas indiqué et M. Hautefeuille déclare lui-même qu'il *s'abstient d'interpréter* les résultats obtenus. Il est bien évident qu'on a affaire à des déterminations peut-être exactes, mais incomplètes, parce que le temps de

---

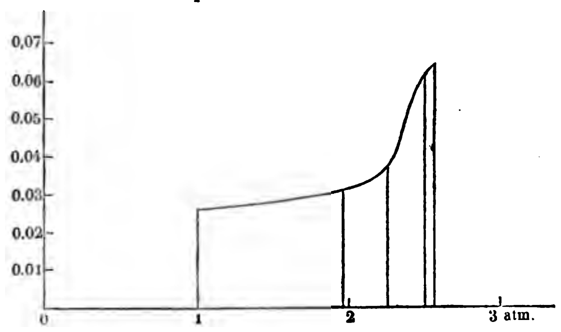
ne doit changer le volume du gaz que de quelques centièmes de sa valeur, mais elle est surtout sensible pour les pressions fortes. Supposons donc que, à la pression de $4^{atm},3$, cette correction atteigne 4 pour 100 (ce qui serait beaucoup), et que à $1^{atm},0$ elle soit de 2 pour 100. Au lieu de 25,3 et 29,8 pour 100, on aura

$$25,3 - 0,04 \times 25,3 = 24,3,$$
$$29,8 - 0,02 \times 29,8 = 29,2.$$

La différence entre les résultats des pressions fortes et des pressions faibles se trouve donc encore augmentée par cette cause d'erreurs comme par les deux autres, quoiqu'elle n'agisse pas dans le même sens.

chauffe y aura été insuffisant. Or on sait maintenant que l'équilibre est plus lent à s'établir pour les pressions faibles.

Fig. 4. — Masse gazeuse dissociée à différentes pressions, d'après M. Hautefeuille.



II. Dans une autre série d'expériences, M. Hautefeuille détermine la fraction de combinaison de l'iode et de l'hydrogène, en faisant varier le poids de l'iode par rapport au poids d'hydrogène. L'expérience durait une heure. On déduit de là, par interpolation, que, pour le cas d'équivalents égaux, le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total est environ de 20 pour 100. C'est à peu près le résultat auquel je suis arrivé moi-même lorsqu'on ne prend pas la précaution de faire toutes les corrections numériques indiquées au § II. C'est aussi à peu près le nombre 19,5 obtenu par M. Hautefeuille en décomposant l'acide iodhydrique à 440 degrés sous l'influence de la mousse de platine. Ici, la concordance est donc suffisante.

§ V. — Dissociation de l'acide iodhydrique à la température de 350 degrés.

27. A la température de 350 degrés, l'acide iodhydrique ne se décompose qu'avec une très-grande lenteur, et de même la réaction de l'iode sur l'hydrogène est excessivement lente : ce n'est qu'en chauffant plusieurs heures qu'on arrive à modifier l'état chimique du système gazeux. En partant de l'acide iodhydrique pris à la pression ordinaire,

il faut chauffer jour et nuit pendant dix ou douze *jours* pour arriver à l'état d'équilibre. On comprend dès lors que la température de 350 degrés soit très-favorable pour étudier la vitesse de la réaction. Au contraire, elle se prête beaucoup moins bien que la température de 440 degrés à l'influence de la pression sur la grandeur de la limite : il faut, en effet, des expériences tellement prolongées que les chances d'accident se multiplient d'une manière désespérante et que la détermination des valeurs absolues exactes devient très-difficile; aussi n'ai-je pas pu descendre à des pressions aussi faibles qu'à 440 degrés.

On remarquera, en outre, que, dans plusieurs expériences rapportées ci-après, l'iode et l'hydrogène sont très-loin d'être en proportions atomiques. La correction ainsi nécessitée peut être considérée comme suffisante [1] tant que le rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène est inférieur à 1,10 et même à 1,20; au delà, elle devient beaucoup plus incertaine.

28. *Pression forte de 4 atmosphères.* — Les expériences faites à cette pression n'ont pas été assez prolongées pour déterminer rigoureusement la limite. On s'en rapproche déjà, sans l'atteindre tout à fait, au bout de cinq ou six jours de chauffage maintenu jour et nuit; mais, au delà, les ballons cassent presque toujours : il semble que le verre, chauffé si longtemps sous pression, finisse par se fatiguer. L'expérience ne pourrait réussir qu'en chauffant à plusieurs reprises séparées par un refroidissement brusque.

Quant à la vitesse de la réaction, elle est indiquée à peu près par la série d'expériences suivantes, dont la durée s'étend depuis huit heures jusqu'à cent quarante heures.

---

[1] Il faut remarquer en outre que la vitesse de la réaction ne doit pas être la même quand l'iode et l'hydrogène ne sont pas à équivalents égaux, mais, dans les limites indiquées, la différence est peu sensible.

Durée en heures à 440°.	Volume du ballon.	Iode.	Pression à 440°.	Hydrogène à zéro et 760mm introduit.	Hydrogène à zéro et 760mm résidu.	Analyse eudiométrique. Hydrogène.	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
h	cc	gr	atm	cc	cc			
8	411,6	4,394	4,09	368,0	140,6	0,916	1,050	**0,396**
8	521,4	5,316	3,86	440,8	203,9	0,917	1,061	**0,480**
23	411,7	4,205	3,91	352,7	84,3	0,773	1,049	**0,253**
33 ½	447,8	4,665	3,77	369,4	96,6	0,780	1,111	**0,293**(1)
72	342,2	3,652	4,09	306,3	60,0	0,885	1,049	**0,210**
76	410,9	4,258	3,62	325,3	57,3	0,649	1,151	**0,218**
117 ½	423,3	4,313	4,02	372,8	82,2	0,923	1,018	**0,225**
140 ¼	423,1	4,470	4,07	376,7	76,9	0,867	1,044	**0,216**

Pour les expériences qui ont duré vingt-trois heures, trente-trois heures et demie et soixante-seize heures, l'ouverture a été faite sur une dissolution saturée d'azotate de soude : pour toutes les autres, sur une dissolution saturée de chlorure de sodium.

29. *Pression moyenne de 2 atmosphères.* — A cette pression, on constate déjà que les modifications dans l'état chimique du système gazeux sont plus lentes que pour les pressions fortes. Ici les expériences ont pu être assez prolongées pour déterminer la grandeur de la limite.

Durée en heures.	Volume du ballon.	Iode.	Pression à 350°.	Hydrogène à zéro et 760mm introduit.	Hydrogène à zéro et 760mm résidu.	Analyse eudiométrique, Hydrogène.	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
h	cc	gr	atm	cc	cc			
2 ¼	431,7	2,351	1,97	185,7	158,2	0,932	1,114	**0,883**
8	389,7	2,123	1,81	154,3	96,7	0,846	1,211	**0,686**
34	444,6	2,420	1,97	191,8	86,1	0,804	1,110	**0,480**
76 ½	422,7	2,223	1,85	171,3	42,2	0,668	1,141	**0,286**
327	433,9	2,360	2,12	201,7	35,7	0,933	1,029	**0,185**

Pour les quatre premières expériences, l'ouverture a été faite sur une dissolution saturée d'azotate de soude; pour la dernière, qui est la plus importante, sur une dissolution saturée de chlorure de sodium.

(1) Les quelques anomalies de ce tableau paraissent dues à ce que,

30. *Expériences en partant de l'acide iodhydrique.* — Ces expériences correspondent à un système qui, au point de départ, est inverse du précédent; car, dans les deux cas, la pression à 350 degrés est la même. Elles montrent d'abord combien est lente à cette température la décomposition de l'acide iodhydrique, puisqu'en neuf heures il n'y a que les 3 pour 100 de la masse qui soient dissociés. Elles permettent, en outre, de déterminer la fraction de décomposition qui correspond à l'équilibre; elles font voir que la limite est précisément la même que dans le cas précédent où l'on était parti de l'iode et de l'hydrogène : dans les deux cas, les 18,5 ou 18,6 pour 100 de l'acide iodhydrique *possible* sont décomposés.

Durée en heures.	Volume du ballon.	Pression à 350°.	Hydrogène à zéro et 760mm introduit.	Hydrogène à zéro et 760mm résidu.	Analyse eudiométrique. Hydrogène.	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
h	cc	atm	cc	cc			
9 $\frac{1}{4}$	400,7	2,16	189,6	5,47	0,684	1,007	**0,031**
70	373,6	2,08	170,0	31,0	0,800	1,048	**0,196**
167 $\frac{1}{4}$	224,9	1,95	96,0	19,1	0,751	1,036	**0,209**
259	394,8	2,15	185,8	34,3	0,967	1,009	**0,186**

31. *Pression faible de 2 atmosphères.* — A cette pression, la réaction de l'iode sur l'hydrogène devient tellement lente que, même après avoir chauffé quinze jours sans discontinuer, on n'est pas encore tout à fait à la limite.

---

dans certains cas, la marmite pouvait n'être pas tout entière et tout le temps portée à 350 degrés, le chauffage n'étant pas tout à fait suffisant. Quelques expériences ont dû même être mises complétement de côté pour cette raison : elles conduiraient à des rapports beaucoup trop grands.

Durée en heures.	Volume du ballon.	Iode.	Pression à 350°.	Hydrogène à zéro et 760mm introduit.	Hydrogène à zéro et 760mm résidu.	Dissolution saline sur laquelle a été ouvert le ballon.	Analyse eudiométrique. Hydrogène.	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
h	cc	gr	atm	cc	cc				
8	434,1	1,002	0,90	85,2	82,0	NaCl.............	0,978	1,034	**0,972**
$34\frac{1}{4}$	401,1	0,953	0,77	67,5	36,8	NaO, AzO^5........	0,758	1,242	**0,613**
75	434,2	1,005	0,81	77,1	38,0	NaCl............	0,815	1,147	**0,535** (1)
$79\frac{1}{2}$	439,7	1,016	0,63	60,6	20,9	NaCl bouilli.......	0,544	1,474	**0,477?** (1)
215	405,1	0,972	0,74	65,4	17,4	NaCl bouilli......	0,619	1,307	**0,352**
377	432,2	1,002	0,85	80,5	15,6	Mercure recouvert de NaCl bouilli.....	0,784	1,095	**0,222** (1)
407	489?	1,155	0,89	95,2	15,2	NaCl.............	0,804	1,067	**0,178?** (2)

(1) Pression initiale mesurée au cathétomètre.

(2) On n'a pas pu prendre le volume définitif du ballon, de sorte que le résultat 0,178 n'est qu'approximatif et ne peut pas fixer d'une manière précise la valeur de la limite.

32. *Résultats généraux des expériences à* 350 *degrés : discussion.* — Les expériences précédentes fournissent des enseignements utiles à deux points de vue distincts, la grandeur de la limite et la vitesse de la réaction.

1° La limite n'a pu être atteinte rigoureusement ni pour les pressions fortes de 4 atmosphères ni pour les pressions faibles de 1 atmosphère. Il est probable que, si elle l'était, elle conduirait à des conclusions analogues à celles qui ont été formulées pour 440 degrés. Entre 1 et 4 atmosphères, les limites à 350 degrés doivent être très-peu différentes les unes des autres : cependant la discussion des causes d'erreur, faite comme elle l'a été pour la température de 440 degrés (§ IV, n° 25), établirait probablement une petite différence, suivant la pression.

Mais, pour la pression moyenne de 2 atmosphères, la limite a été déterminée très-exactement, puisqu'on arrive précisément au même nombre, soit en partant d'un mélange d'hydrogène et d'iode, soit en partant de l'acide iodhydrique. Le nombre obtenu [1], 0,186, peut être comparé à celui qui a été trouvé à des pressions analogues pour la température de 440 degrés : c'était de 0,250 à 0,260. On arrive ainsi à conclure que, *dans les composés gazeux, la dissociation augmente avec la température*. Ce résultat est d'accord avec ceux qui ont été obtenus dans un grand nombre de circonstances.

2° La vitesse de la réaction est donnée, au moins dans ses traits généraux, par les expériences faites à 350 degrés. On constate d'abord qu'elle est infiniment moindre qu'à 440 degrés : on voit également comment elle varie avec la pression. C'est surtout la vitesse initiale de la réaction

---

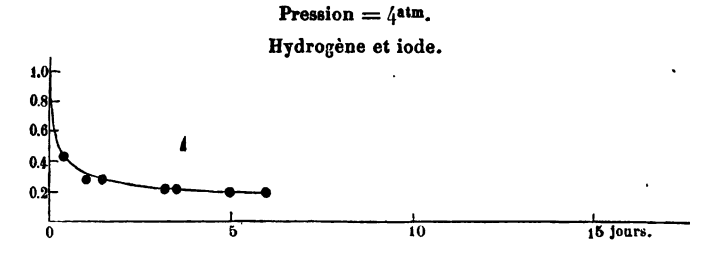
(1) L'attaque du verre par l'acide iodhydrique à 350 degrés est beaucoup moindre qu'à 440 degrés, si même elle existe. Ce nombre n'a donc pas besoin de correction à ce point de vue.

qui se trouve augmentée pour les fortes pressions. Ainsi, en partant de l'iode et de l'hydrogène libres, cherchons la

Fig. 5. — Proportion de gaz restés libres à 350 degrés.

Pression = 4^{atm}.

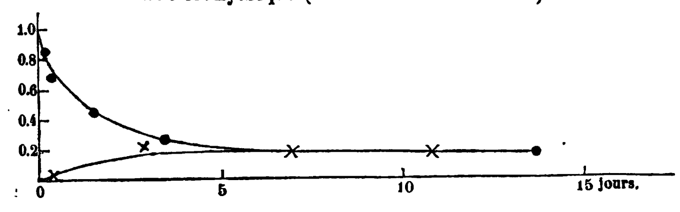
Hydrogène et iode.



Pression = 2^{atm}.

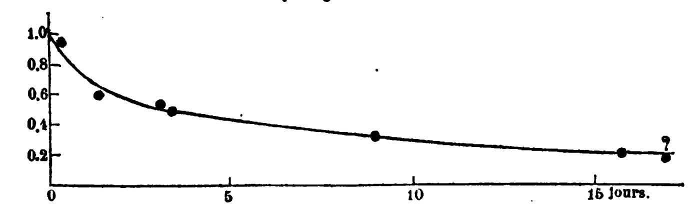
1° Hydrogène et iode (courbe descendante : points).

2° Acide iodhydrique (courbe montante : croix).



Pression = 1^{atm}.

Hydrogène et iode.



Les longueurs horizontales représentent le temps ($0^{mm},2$ par heure $= 4^{mm},8$ par jour).

Les longueurs verticales représentent le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène introduit (20 millimètres pour l'unité).

fraction de la masse totale qui reste non combinée au bout de huit heures ; nous trouvons :

A la pression de	4	atmosphères	0,44	libres, soit	0,56	combinés.
—	2	—	0,69	—	0,31	—
—	1	—	0,97	—	0,03	—

Au bout de trente-quatre heures, on a :

A la pression de	4	atmosphères	0,29	libres, soit	0,71	combinés.
—	2	—	0,48	—	0,52	—
—	1	—	0,61	—	0,39	—

Le tracé graphique ci-dessus exprime ces résultats (*fig.* 5).

§ VI. — Dissociation de l'acide iodhydrique à la température de 260 degrés.

33. A la température de 260-270 degrés, la décomposition de l'acide iodhydrique et la réaction inverse de l'iode et de l'hydrogène sont réelles, mais elles ont lieu avec une telle lenteur qu'il faut plusieurs jours pour les manifester bien nettement. Il est presque impossible en pratique d'arriver à l'équilibre chimique, car il faudrait, comme on le verra, plusieurs mois pour l'atteindre. Les expériences qui ont pu être réussies ont duré un mois seulement : elles forment une série moins complète qu'à 350 degrés, mais elles n'en donnent pas moins des enseignements très-utiles sur la marche du phénomène.

34. *Notions générales sur la lenteur de la réaction à 260 degrés.* — M. Berthelot a remarqué dès 1867 qu'à 275 degrés l'acide iodhydrique est dans un « état d'équilibre tellement instable qu'il commence à se décomposer spontanément : de là l'extrême énergie réductrice de ce composé hydrogéné ». (*Bulletin de la Société chimique,* 1[er] semestre 1867, p. 65.)

D'après les recherches de M. Hautefeuille, rapportées

au § III (n° 14), « l'acide iodhydrique chauffé progressivement commence à présenter une nuance violette appréciable sous une épaisseur de 10 centimètres à la température de 180 degrés, température probablement inférieure à celle à laquelle commence la dissociation ».

J'ajouterai que, lorsqu'on chauffe vers 260 degrés un ballon scellé contenant de l'acide iodhydrique, il se produit la couleur violette qui caractérise l'iode libre. Seulement cette coloration est un caractère tellement sensible qu'elle ne correspond en réalité qu'à une quantité excessivement petite de gaz décomposé : on verra, en effet, qu'en chauffant un mois entier, jour et nuit, à 260-265 degrés, on n'arrive pas à dissocier 2 pour 100 d'acide iodhydrique.

Quant à la combinaison de l'iode et de l'hydrogène, elle se fait également avec une grande lenteur. C'est ce qui résulte des déterminations précises qui vont être citées tout à l'heure. C'est ce que montrent également les expériences suivantes, qui ne sont qu'approximatives, parce qu'elles avaient été faites seulement pour prendre une idée générale du phénomène vers 200 et 240 degrés.

Durée en heures.	Volume du ballon.	Iode.	Pression à 265°.	Hydrogène à zéro et 760mm introduit.	Hydrogène à zéro et 760mm résidu.	Analyse eudiométrique. Hydrogène.	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
				Température de 202°-203°.				
h	cc	gr	atm	cc	cc			
9 ½	450,4	2,474	1,65	188,1	182,6?	0,889	1,157	**0,971**
51 ½	452,3	2,467	1,76	201,6?	193,1?	0,936	1,076	**0,958**
				Température de 235°-240°.				
9	434,2	2,366	1,77	194,5	190,0	0,949	1,070	**0,977**

Ouvertures faites sur l'eau.

On n'a pas fait de correction relative à ce que l'iode et l'hydrogène n'étaient pas rigoureusement à équivalents égaux, car on est trop loin de la limite pour que cette correction ait quelque valeur.

On n'a pas fait de correction pour évaluer l'hydrogène brûlé par la petite quantité d'air restée lors de la fermeture. En effet, d'après M. Berthelot, l'oxygène et l'hydrogène ne se combinent pas du tout à 200 degrés, et d'après M. Gautier (expériences inédites) leur combinaison demande plusieurs heures, même à 350 degrés.

35. *Dissociation de l'acide iodhydrique à 260-270 degrés.* — L'extrême lenteur des réactions à 260 degrés rendait très-importante une détermination précise, permettant de savoir si réellement l'acide iodhydrique se dissocie à 260 degrés et de mesurer sa décomposition. Parmi les expériences suivantes, la seconde a été faite avec un soin extrême et dans des conditions très-satisfaisantes : elle établit qu'en chauffant un mois, jour et nuit, de l'acide iodhydrique à 260-270 degrés, on le dissocie, puisqu'il y a certainement de l'hydrogène libre formé, mais qu'il y a moins de 2 pour 100 de la masse décomposée.

Durée.	Volume du ballon.	Pression à 265°.	Hydrogène à zéro et 760mm introduit.	Hydrogène à zéro et 760mm résidu.	Analyse eudiométrique. Hydrogène.	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
	cc	atm	cc	cc			
1 mois	421,2	1,39	148,4	2,1	0,045	1,158	**0,014**
1 mois	445,0	1,88	212,6	3,6	0,694	1,004	**0,017**

L'hydrogène a été dosé, comme d'habitude, avec l'eudiomètre de M. Regnault.

Pour les deux expériences, l'ouverture a été faite sur une dissolution de NaCl : dans la seconde, cette dissolution avait été préalablement bouillie.

On n'a pas fait de correction relative à ce que l'iode et l'hydrogène n'étaient pas rigoureusement à équivalents égaux (à cause de l'air restant qui brûle un peu d'acide iodhydrique). En effet, on est ici trop loin de la limite pour que cette correction ait quelque valeur. D'ailleurs, si à 260 degrés l'air ne réagit pas encore sur l'hydrogène, il n'y aurait pas de correction à faire.

Les calculs ont été effectués en supposant que l'air resté dans les ballons brûle une quantité équivalente d'hydrogène.

36. *Combinaison de l'hydrogène avec l'iode à 260-270 degrés.* — Prenons maintenant la réaction inverse, celle

de l'hydrogène et de l'iode libres. Nous constaterons que, à 260-270 degrés, la combinaison a lieu, mais avec une lenteur extrême, puisqu'en quatre jours entiers il n'y a encore que quelques centièmes de la masse qui soient passés à l'état d'acide iodhydrique. Nous reconnaîtrons, en outre, que la vitesse de la réaction varie notablement suivant la pression; dans les systèmes très-dilués, la combinaison se fait d'une manière beaucoup plus lente : c'est ce qui résulte du tableau suivant où les expériences ont duré jusqu'à un mois, en chauffant jour et nuit sans interruption.

J'aurais désiré pouvoir fixer à 265 degrés, comme aux autres températures, la valeur de la limite : les expériences organisées à cet effet, et dont quelques-unes ont duré *trois mois* entiers, n'ont pas réussi; elles correspondaient à la pression de $3^{atm},8$: les ballons finissent par se casser sous l'influence prolongée de cette forte pression, qui *fatigue* le verre, à 260 degrés comme à 350 degrés.

Durée en jours.	Durée en heures.	Volume du ballon.	Iode.	Pression à 265°.	Hydrogène à zéro et 760mm introduit.	Hydrogène à zéro et 760mm résidu.	Dissolution saline sur laquelle a été ouvert le ballon.	Analyse eudiométrique. Hydrogène.	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total avec la correction due aux proportions non atomiques.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total sans la correction due aux proportions non atomiques.
					Pressions fortes de $3^{atm},4$.						
4	97	cc 407,9	gr 4,339	atm 3,41	cc 352,8	cc 339,6	NaO, AzO⁵...	0,957	1,082	0,986	**0,963**
7	168	438,4	4,678	3,35	372,2	335,2	NaO, AzO⁵...	0,945	1,105	0,930	**0,901** (¹)
					Pressions moyennes de $1^{atm},7$.						
7	168	415,3	2,257	1,88	197,5	187,9	NaO, AzO⁵...	?	?	»	**0,95?**
30	»	449,4	2,460	1,70	194,0	132,5	NaCl........	0,923	1,115	0,715	**0,683**
30	»	411,3	2,184	1,67	174,5	109,5	NaCl........	0,930	1,101	0,656	**0,628**
					Pressions faibles de $0^{atm},8$.						
8	193	414,1	0,961	0,77	80,4	75,0	NaCl bouilli..	0,975	1,051	0,947	**0,933**
30	»	434,2	1,019	0,78	86,1	72,9	NaCl........	0,968 (²)	1,041	0,859	**0,848**

Les corrections dues aux proportions non atomiques étant basées sur ce qui a lieu à la limite et à 440 degrés sont beaucoup trop fortes quand on est, comme ici, très-loin de l'équilibre.

Les calculs ont été faits en supposant que l'oxygène de l'air resté dans les ballons brûle une quantité équivalente d'hydrogène.

(¹) Chauffé comparativement avec le ballon 415cc, 3 (pression moyenne).

(²) Pour le ballon de 434cc, 2, l'analyse eudiométrique a été faite avec l'eudiomètre ordinaire à mercure : pour tous les autres, avec

37. *Résultats généraux des expériences à 260-270 degrés; discussion.* — Les expériences qui viennent d'être citées ne suffisent pas pour déterminer la limite des deux réactions inverses à 260-270 degrés, car on se trouve forcément arrêté par l'extrême lenteur de la réaction. On voit du moins que cette limite ne serait atteinte qu'au bout d'un assez grand nombre de *mois* : en effet, en un mois, à des pressions qui étaient les mêmes dans les deux cas, on n'a décomposé que 1,7 pour 100 d'acide iodhydrique, tandis qu'en partant d'un mélange d'iode et d'hydrogène, il y avait encore 66 pour 100 des gaz à l'état de liberté. Il est donc presque impossible en pratique d'arriver à l'équilibre : on saisit seulement le commencement du phénomène; mais on voit très-bien ses allures générales.

Au point de vue de la vitesse des réactions, les expériences à 260-270 degrés présentent une lenteur qu'on n'a guère signalée encore en Chimie minérale; elles prouvent bien que l'influence du temps n'est pas quelque chose de particulier à la Chimie organique. La lenteur des réactions se retrouve toutes les fois que l'on a des affinités peu énergiques. Que l'on chauffe quelques instants à 260 degrés un mélange d'iode et d'hydrogène, on ne constatera aucune action sensible ; en un mois, au contraire, près du tiers de la masse sera passé à l'état d'acide iodhydrique.

Les mêmes expériences font voir très-nettement l'influence de la pression sur la rapidité de la combinaison ; de même qu'à 440 et 350 degrés, la réaction est d'autant plus lente que la masse gazeuse est plus raréfiée. Ainsi, en partant de l'iode et de l'hydrogène, on a, au bout de sept à huit jours :

A la pression de $3^{atm},4$: 90 p. 100 libres, soit 10 p. 100 combinés
A la pression de $0^{atm},8$: 93 p. 100 libres, soit 7 p. 100 combinés

Au bout d'un mois, on a à peu près :

A la pression de $1^{atm},7$: 66 p. 100 libres, soit 34 p. 100 combinés
A la pression de $0^{atm},8$: 85 p. 100 libres, soit 15 p. 100 combinés

§ VII. — Dissociation de l'acide iodhydrique en présence d'un excès de l'un de ses éléments.

38. Jusqu'ici, nous nous sommes occupé exclusivement de la dissociation de l'acide iodhydrique ou, ce qui revient au même, de la combinaison plus ou moins complète de l'hydrogène et de la vapeur d'iode pris à équivalents égaux. Que deviennent ces phénomènes lorsque l'un des corps est en excès? Comment se trouvent alors modifiées et la vitesse et la limite de la réaction? On en est ainsi amené à une étude précise et détaillée de cette action des masses, qui se retrouve dans tant d'autres phénomènes chimiques.

Les idées qu'on peut se faire *a priori* sur cette question, ainsi que les expériences déjà publiées, conduisent à présumer que, dans la période de dissociation, l'excès d'un des corps tend à donner de la stabilité à la combinaison. Ainsi, quand on met de l'iode en présence d'un grand excès d'hydrogène, il est naturel de penser que la petite quantité d'iode enveloppée d'hydrogène est saisie presque tout entière pour former de l'acide iodhydrique, beaucoup plus énergiquement que quand il y a en présence un nombre égal d'atomes des deux corps; mais cette première idée de l'influence de la masse a besoin d'être appuyée et complétée par des faits précis.

39. *Revue rapide des principales expériences relatives à l'action des masses.* — L'un des exemples les plus nets que l'on puisse citer de l'action des masses est celui qui est formulé dans la loi de Dulong : le sulfate de baryte, par exemple, est décomposé d'une manière sensiblement complète par le carbonate de soude pris en grand excès. M. Malaguti a fait une étude méthodique de l'équilibre pour ce genre de décompositions ; lorsqu'on chauffe en présence de l'eau un mélange de carbonate de soude et de

sulfate de baryte, la décomposition du sel insoluble, quoique limitée, devient de plus en plus complète à mesure que le carbonate de soude est en plus grand excès (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI).

M. Berthelot, dans son grand travail sur l'éthérification, a examiné l'action des acides sur les alcools, dans le cas où l'un de ces corps est en excès (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1863, 3e série, t. LXVIII). Il a reconnu qu'alors la limite qui caractérise l'éthérification est modifiée : une même quantité d'alcool s'éthérifie d'autant plus complétement qu'elle est en présence d'un plus grand excès d'acide. L'accroissement de la limite s'opère d'une manière continue et non par sauts brusques.

M. Bunsen, dans ses expériences sur la combustion des gaz, cite plusieurs expériences où l'un des corps réagissants est en excès (*Annales de Poggendorff*, 1867, t. CXXXI; *Annales de Chimie et de Physique*, année 1868, t. XIV, p. 446 ; voir la discussion de M. Berthelot, *Comptes rendus*, 5 mars 1877).

En 1867, M. Hautefeuille a publié, sur la dissociation de l'acide iodhydrique en présence d'un excès d'un des éléments, des expériences qui ont été rapportées plus haut, au § III (n° 17). Je les ai discutées moi-même, dans un Mémoire théorique (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1872, 4e série, t. XXVII) que j'espère compléter plus tard.

M. Wurtz, dans ses recherches sur la densité de vapeur du perchlorure de phosphore, a cherché à montrer l'influence de l'excès d'un des corps sur la limite de la dissociation (*Association française pour l'avancement des Sciences*, session de Bordeaux, année 1872, p. 426 ; session de Lyon, année 1873, p. 200 ; *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXVI, p. 602). M. Wurtz, préoccupé surtout du mode de condensation des éléments dans le perchlorure de phosphore $PhCl^5$, détermine sa densité de vapeur en présence d'un excès de protochlorure $PhCl^3$; il

trouve qu'alors on se rapproche du nombre correspondant à 4 volumes de vapeur ; on sait qu'au contraire, dans les conditions ordinaires, la densité de vapeur déterminée par M. Cahours, puis par M. Wurtz, varie suivant la température entre les nombres 7,22 et 3,61, qui correspondent, le premier à 4 volumes, le second à 8 volumes de vapeur. Les expériences de M. Wurtz tendent donc à prouver deux choses : d'abord que la condensation anomale du perchlorure de phosphore tient à la dissociation ; ensuite que cette dissociation est d'autant moins prononcée qu'elle s'effectue en présence d'un plus grand excès d'un des corps constituants. Cette dernière conséquence n'a peut-être pas été assez développée. On me permettra de la manifester par les nombres suivants, calculés à l'aide des données numériques de M. Wurtz [1] :

Nombre d'équivalents de $PhCl^3$ en excès pour 1 équivalent de $PhCl^5$.	Densité de vapeur donnée par l'expérience.	Rapport x de $PhCl^5$ combiné à $PhCl^5$ possible.	Rapport $(1-x)$ de $PhCl^5$ dissocié à $PhCl^5$ possible.
2,91	7,25	1,00	0
1,82	7,06	0,98	0,02
0,85	6,88	0,95	0,05
0	5,08	0,58	0,42

[1] Le calcul a été fait de la manière suivante :

Considérons une expérience faite sur 1 équivalent en poids de $PhCl^5$. S'il restait tout entier à l'état de combinaison, il aurait une densité de vapeur égale à 7,22 et occuperait 4 volumes, c'est-à-dire le double du volume occupé par 1 équivalent d'hydrogène. S'il était tout entier dissocié, sa densité de vapeur serait de 3,61, et il occuperait 8 volumes. En réalité, il a une densité de vapeur D, de sorte que son volume est $4^{vol}\frac{7,22}{D}$.

Soit x la fraction en poids du perchlorure de phosphore qui est resté à l'état de combinaison : $(1-x)$ sera la fraction dissociée. Les volumes de ces deux portions sont respectivement $4x$ et $8(1-x)$ litres. On

Tous ces faits, relatifs à l'influence des masses, se trouvent corroborés par les expériences de M. Friedel sur la combinaison d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 19 juillet 1875, et surtout *Bulletin de la Société chimique*, 2e semestre 1875, p. 160 et 241). Ce composé est à l'état de dissociation dès la température ordinaire : la quantité combinée est mesurée par la contraction qui se produit en mêlant les deux gaz. Or elle varie avec l'excès d'un des gaz, ce qui rend bien manifeste l'influence qu'a l'action de masse pour s'opposer à la décomposition. « Si l'on construit la courbe des contractions en prenant pour abscisses les excès d'acide chlorhydrique d'un côté de l'origine et les excès d'oxyde de méthyle de l'autre, on voit qu'elle est formée de deux branches symétriques, et qu'elle présente un point de rebroussement (correspondant au cas d'équivalents égaux); à partir de ce point, les contractions croissent d'abord rapidement, puis de plus en plus lentement. »

On va voir que, pour l'hydrogène et la vapeur d'iode, l'influence de la masse est tout à fait analogue à ce qui a lieu pour l'oxyde de méthyle et l'acide chlorhydrique. Mais il est nécessaire d'indiquer d'abord bien nettement comment les expériences ont été conduites et comment on peut en présenter les résultats.

---

a donc

$$4x + 8(1 - x) = 4\frac{7,22}{D},$$

d'où l'on tire

$$x = 2 - \frac{7,22}{D}.$$

Les nombres cités par M. Wurtz offrent plusieurs anomalies. Elles se conçoivent très-bien d'après les difficultés de l'expérience et d'après les considérations présentées sur ce sujet par MM. Troost et Hautefeuille : on est loin d'avoir affaire à des gaz parfaits.

40. *Organisation des expériences et calcul des résultats.* — Mes expériences sont relatives à l'action de l'iode sur un excès d'hydrogène, à 440 degrés; j'ai choisi cette température, parce qu'elle permet d'arriver à l'équilibre d'une manière suffisamment rapide. Je me suis proposé d'étudier l'influence de la masse sur la limite de la réaction à deux pressions très-différentes : dans un groupe d'expériences, la pression de l'hydrogène à 440 degrés était de $2^{atm},2$, dans un autre de $0^{atm},5$. On verra que, dans ces deux séries, les résultats obtenus sont très-analogues entre eux ; seulement l'équilibre est d'autant plus long à s'établir que la pression est plus faible, c'est-à-dire que les molécules sont plus écartées les unes des autres.

Dans une même série d'expériences, on partait d'une quantité constante d'hydrogène, sur laquelle on faisait agir successivement 1, $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ équivalents d'iode. Pour cela, les ballons, mesurés d'avance, étaient remplis d'hydrogène à une pression constante et connue, et l'iode était pesé d'après le volume présumé de l'hydrogène.

Il peut être nécessaire, pour certaines questions théoriques, de connaître l'action exercée, par une quantité constante d'hydrogène, sur 1, 2, 3, 4 équivalents d'iode. On verra qu'on la déduit avec une approximation très-suffisante des recherches précédentes.

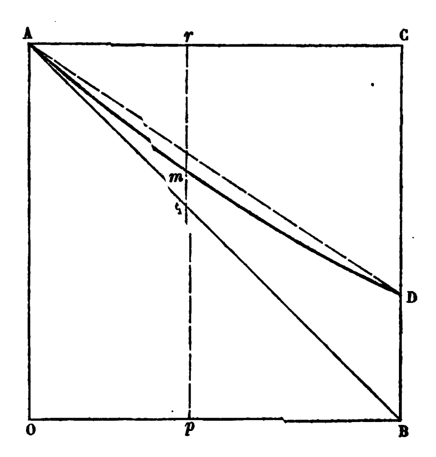
Les expériences sont conduites et les calculs sont faits absolument de la même manière que pour le cas où l'iode et l'hydrogène sont pris à équivalents égaux. Mais il importe d'insister sur les différentes manières de présenter les résultats.

Nous faisons réagir des poids variables d'iode sur un excès d'hydrogène pris en quantité constante. Nous pouvons facilement, d'après les données de l'expérience, calculer le rapport de l'hydrogène resté libre à l'hydrogène total introduit. Représentons le phénomène par une courbe.

Prenons pour abscisses les rapports du nombre d'équivalents d'iode et d'hydrogène, ou, ce qui revient au même, le rapport de leurs volumes gazeux. Prenons pour ordonnées les rapports de l'hydrogène resté libre à l'hydrogène total introduit. S'il n'y avait à 440 degrés aucune combinaison entre l'iode et l'hydrogène, la courbe se réduirait à la droite horizontale AC ; si la combinaison était totale, la courbe se réduirait à la droite inclinée AB ; car, lorsqu'il n'y a que $\frac{1}{2}$ équivalent d'iode pour 1 équivalent d'hydrogène, il ne pourrait y avoir que $\frac{1}{2}$ équivalent d'acide iodhydrique formé. En réalité, la combinaison est partielle : on a donc une courbe intermédiaire entre les deux droites dont il s'agit, et, d'après l'expérience, cette courbe est à peu près celle qui est figurée ici (*fig.* 6).

Fig. 6. — Proportion d'hydrogène non combiné.

Le volume d'hydrogène OA = OB = 1 est constant et en excès par rapport à l'iode.



En considérant les volumes gazeux pour un point *m* de la courbe, *pm* est le volume d'hydrogène resté libre, *mr* le volume d'hydrogène combiné, et par conséquent le volume d'iode combiné; le volume de vapeur d'iode introduit A*r* = *rq* (puisque AB est incliné à 45 degrés) : *mq* est donc le volume d'iode non combiné.

Le rapport de l'acide iodhydrique dissocié à l'acide iodhydrique possible est donc celui des longueurs *mq* et *rq*.

Si ce rapport restait constant, la courbe se réduirait à la droite AD.

Si tout l'iode se combinait, la courbe se réduirait à la droite AB.

Si, pour une quantité infiniment petite d'iode, il n'y avait plus dissociation, la courbe serait tangente à AB : on verra que cela n'a pas lieu.

De ces données numériques, on peut déduire un autre résultat qui marque encore mieux à l'esprit la marche du phénomène : c'est le rapport de l'acide iodhydrique dissocié à l'acide iodhydrique possible, ou le rapport complémentaire de l'acide iodhydrique existant à l'acide iodhydrique possible. En d'autres termes, supposons qu'on soit parti de l'acide iodhydrique tout formé; en y ajoutant de l'hydrogène libre, à 440 degrés, on trouvera décomposée une certaine quantité de l'acide iodhydrique, en proportion variable, suivant l'excès de gaz ajouté. La fraction de dissociation de cet acide iodhydrique est ce qu'il s'agit de calculer. On peut la déterminer au moyen de la courbe de la *fig.* 6. On peut aussi la calculer comme il suit :

Considérons toujours le cas où l'hydrogène est en excès. Soit ω le rapport du nombre d'équivalents d'iode au nombre d'équivalents d'hydrogène; ω est ici plus petit que 1. Soit λ le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total : soit, pour 440 degrés, γ le rapport de l'acide iodhydrique persistant à l'acide iodhydrique possible ou, ce qui revient au même, le rapport de l'hydrogène combiné à l'hydrogène combinable. On a :

$$\text{Hydrogène libre} = \lambda \times \text{hydrogène total},$$

d'où

$$\text{Hydrogène combiné} = (1 - \lambda) \times \text{hydrogène total};$$

mais

$$\text{Hydrogène combinable} = \omega \times \text{hydrogène total} :$$

donc

$$\frac{\text{Hydrogène combiné}}{\text{Hydrogène combinable}} = \gamma = \frac{1 - \lambda}{\omega}.$$

Telle est la relation qui permet de passer de l'un des rapports à l'autre.

On peut remarquer qu'en différentiant cette équation on a

$$\omega\, d\gamma + \gamma\, d\omega = -\, d\lambda,$$

d'où

$$-\frac{d\lambda}{d\omega} = \gamma + \omega \frac{d\gamma}{d\omega}.$$

Soit d'abord ω tendant vers zéro, ce qui correspond au cas où, pour une même quantité d'hydrogène, on diminue de plus en plus la quantité d'iode : $\frac{d\lambda}{d\omega}$ a une valeur finie, comme on le voit par la courbe figurée plus haut ; donc, en général, γ n'est pas nul. D'après l'équation, on ne voit pas non plus de raison pour qu'il soit égal à 1, de sorte que, en général, pour une quantité infiniment petite d'iode, la combinaison ne sera pas complète.

En faisant ces calculs, on constate bien vite que de petites variations sur λ en entraînent de grandes sur γ. L'expérience ne donne donc qu'avec assez d'incertitude la fraction γ d'acide iodhydrique persistant dans le cas où les proportions atomiques sont très-différentes entre elles.

41. *Expériences à de fortes pressions.* — Une première série d'expériences a été faite aussi rigoureusement que possible, en partant d'hydrogène qui, à froid, avait à peu près la pression atmosphérique. On a fait réagir sur lui les $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ d'équivalent d'iode ; pour cette dernière quantité on a prolongé le chauffage le plus possible.

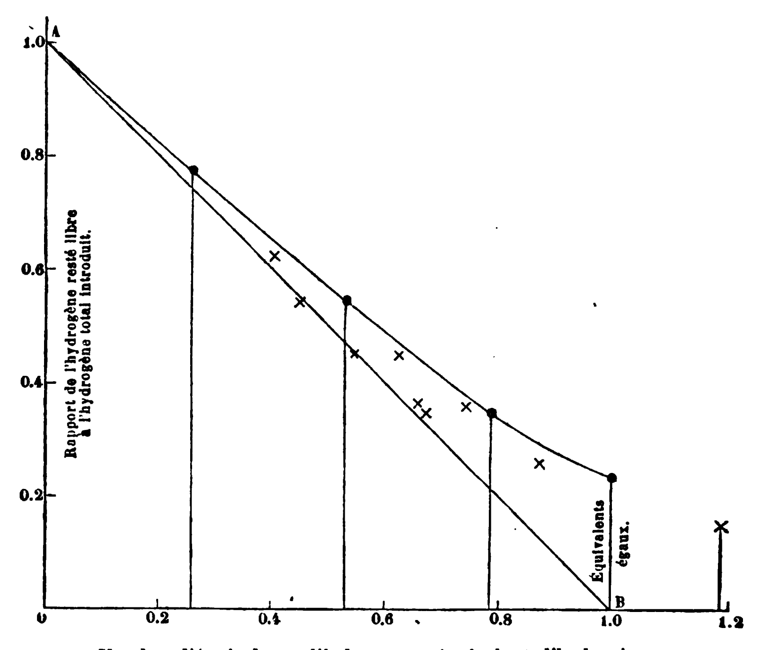
Durée en heures à 440°.	Volume du ballon.	Iode.	Pression à 440° de l'hydrogène seul.	Pression à 440° de l'hydrogène et de l'iode.	Hydrogène à zéro et 760° introduit.	Hydrogène à zéro et 760° résidu.	Analyse eudiométrique. Hydrogène.	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
Équiv. égaux (*voir* § IV) :			atm 2,20	atm 4,4				1,000	0,240
h 5	cc 443,5	gr 3,518	2,33	4,15	cc 394,7	cc 138,0	0,939	0,784	0,350
4	410,2	2,189	2,33	3,56	365,5	199,8	0,950	0,527	0,547
22 $\frac{1}{2}$	431,5	1,115	2,31	2,90	380,8	294,5	0,973	0,258	0,774

Ouvertures faites sur une dissolution saturée de chlorure de sodium.

Ces résultats peuvent être traduits en courbes, comme ci-dessous, et comparés en même temps à ceux que M. Hautefeuille avait obtenus dans des conditions analogues de pression, en chauffant une heure seulement (§ II, n° 17).

Fig. 7. — Proportion d'hydrogène non combiné à 440 degrés.

Le volume d'hydrogène OA = OB = 1 est constant et en excès par rapport à l'iode. Sa pression à 440 degrés est $2^{atm},2$.



Nombre d'équivalents d'iode pour 1 équivalent d'hydrogène.

Les points ronds de la courbe représentent les expériences décrites dans ce Mémoire. Les croix représentent les expériences de M. Hautefeuille : la pression de l'hydrogène introduit est à peu près la même dans ces deux séries.

Si tout l'iode se combinait, la courbe se réduirait à la droite AB.

On voit par la figure que les déterminations de M. Hautefeuille ne concordent pas absolument entre elles : il y en a de défectueuses. Ce n'étaient que des expériences de pre-

mière approximation, mais elles n'offrent aucune contradiction absolue avec celles qui sont rapportées ici. Dans mes propres déterminations, l'inégalité entre les proportions atomiques est poussée plus loin encore que dans celles de M. Hautefeuille. Elles semblent montrer, en outre, que lorsqu'on fait *réagir l'hydrogène sur des quantités variables d'iode, la dissociation varie d'une manière continue et non point par sauts brusques.* En effet, dans le cas contraire, la courbe se réduirait à des fractions de droite : par exemple, la tangente à l'origine serait suivie d'une droite passant par le point qui correspond au cas d'équivalents égaux. Or la position des points de la courbe et particulièrement de celui qui correspond à 0,784 équivalents d'iode pour 1 équivalent d'hydrogène ne permet pas cette hypothèse : c'est ce que montrerait la *fig.* 7 à plus grande échelle.

De ces expériences, cherchons maintenant à déduire ce qu'on peut appeler la fraction de dissociation, c'est-à-dire le rapport de l'acide iodhydrique dissocié à l'acide iodhydrique possible. En employant la formule qui donne ce rapport $(1-y)$ en fonction du rapport λ de l'hydrogène libre à l'hydrogène total (n° 40), on trouve :

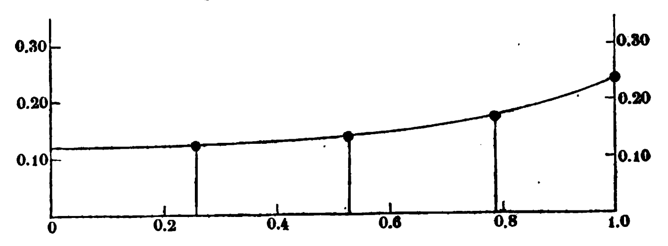
Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène. ω	Rapport de l'acide iodhydrique dissocié à l'acide iodhydrique possible. $(1-y)$	Rapport de l'acide iodhydrique persistant à l'acide iodhydrique possible. y
1,000	0,240	0,760
0,784	0,171	0,829
0,527	0,140	0,860
0,258	0,124	0,876

La courbe ci-dessous traduit ces résultats (*fig.* 8) :

42. *Expériences à de faibles pressions.* — Dans une seconde série d'expériences, j'ai repris les déterminations

précédentes en partant de l'hydrogène, qui seul aurait eu à 440 degrés une pression égale seulement à $0^{atm},45$ environ.

Fig. 8. — Rapports de l'acide iodhydrique dissocié à l'acide iodhydrique possible (pressions fortes).



Nombre d'équivalents d'iode pour 1 équivalent d'hydrogène.

Les ordonnées des points ronds représentent les rapports déterminés par l'expérience.

J'ai fait réagir successivement $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{4}$ d'équivalent d'iode. Les résultats obtenus montrent d'abord qu'il faut prolonger l'expérience assez longtemps pour arriver à l'équilibre (voir *fig.* 9) : cela se conçoit puisqu'on a ici une pression extrêmement faible.

Durée en heures à 440°.	Volume du ballon.	Iode.	Pression à 440° de l'hydrogène seul.	Pression à 440° de l'hydrogène et de l'iode.	Hydrogène à zéro et 760mm introduit.	Hydrogène à zéro et 760mm résidu.	Analyse eudiométrique. Hydrogène.	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
h	cc	gr	atm	atm	cc	cc			
26	446?	0,964	0,37	0,86	62,3	7,7	0,952	**1,360**	**0,124?**
Équiv. égaux (*voir* § IV) :			0,45	0,90				**1,000**	**0,260**
8	387?	0,432	0,41	0,67	61,0	41,2	0,823	**0,623**	**0,676**
14	371,5	0,419	0,45	0,71	63,6	39,0	0,865	**0,580**	**0,614**
9 $\frac{1}{2}$	386,6	0,434	0,46	0,72	68,1	40,8	0,887	**0,561**	**0,600**
22	428,4	0,473	0,48	0,74	79,1	44,6	0,956	**0,526**	**0,563**
22 $\frac{1}{2}$	456,5	0,244	0,48	0,60	83,8	66,5	0,957	**0,256**	**0,794?**

Pression initiale mesurée, pour toutes ces expériences, avec un cathétomètre.

Ouverture des ballons faite sur une dissolution saturée de chlorure de sodium, soumise à l'avance à l'ébullition, sauf pour la première et la dernière expérience, où le ballon a été ouvert sur du mercure recouvert d'une dissolution de chlorure de sodium.

La première expérience du tableau précédent correspond à l'action d'un excès d'iode sur l'hydrogène. Il peut être utile de la rapprocher de l'expérience ci-dessous, faite à 350 degrés au lieu de 440 degrés ; elles semblent concorder à peu près l'une avec l'autre.

Durée en heures à 350°	Volume du ballon.	Iode.	Pression à 350° de l'hydrogène seul.	Pression à 350° de l'hydrogène et de l'iode.	Hydrogène à zéro et 760mm introduit.	Hydrogène à zéro et 760mm résidu.	Analyse eudiométrique. Hydrogène.	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
	cc	gr	atm	atm	cc	cc			
157	376,7	2,574	0,98	2,35	161,1	19,4	0,616	**1,405**	**0,121**

Ouverture du ballon sur une dissolution d'azotate de soude.

43. *Résultats généraux des expériences relatives à l'action de masse.* — I. Comparons maintenant les résultats obtenus dans les deux séries d'expériences, à de fortes et à de faibles pressions (*fig.* 9). Représentons toujours par des abscisses le nombre d'équivalents d'iode, par des ordonnées les rapports de l'hydrogène libre à l'hydrogène total introduit ([1]).

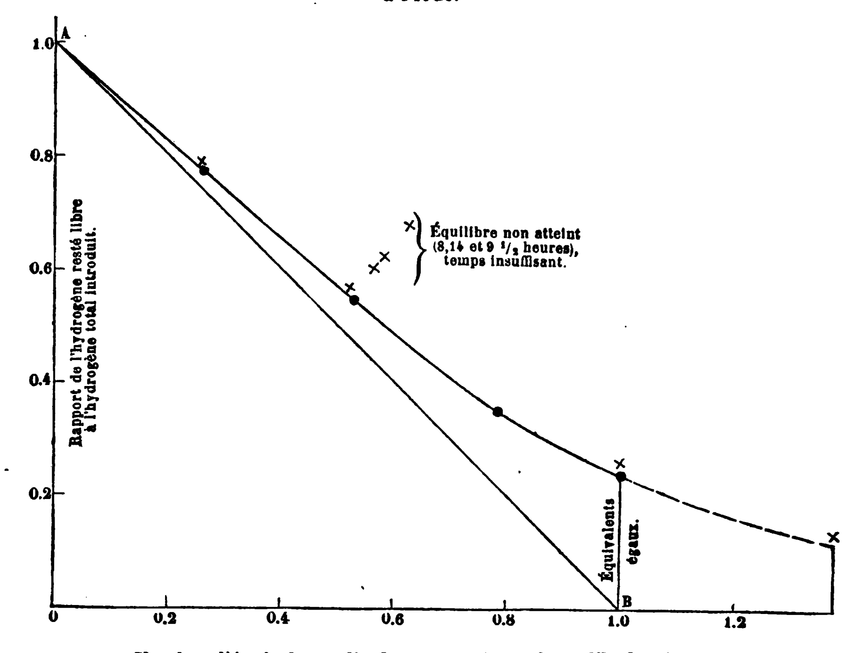
On voit immédiatement que les deux courbes correspondant à l'équilibre, l'une pour les pressions fortes, l'autre pour les pressions faibles, sont presque en coïncidence : la première cependant est un peu au-dessous de l'autre. On retrouve donc les caractères généraux obtenus dans le cas où l'iode et l'hydrogène sont à équivalents égaux : la dissociation est un peu moins prononcée pour les pressions faibles, mais la différence, toujours très-minime, est d'autant moindre qu'on s'éloigne plus des proportions atomiques. C'est donc surtout dans le cas d'équivalents égaux que se fait sentir l'influence de la pression.

([1]) Je ne donne pas la fraction de dissociation y calculée dans le cas des pressions faibles, parce que le résultat du calcul ne me paraît pas assez satisfaisant.

Si l'on tenait compte de l'attaque du verre, on arriverait aux mêmes conclusions : seulement la différence entre les deux courbes serait un peu plus marquée. En effet, l'attaque du verre diminue la proportion d'hydrogène libre d'autant

Fig. 9. — Proportion d'hydrogène non combiné à 440 degrés.

Le volume d'hydrogène OA = OB = 1 est constant et en excès par rapport à l'iode.



Nombre d'équivalents d'iode pour 1 équivalent d'hydrogène.

La courbe représente les expériences à de fortes pressions.
Les croix représentent les expériences à de faibles pressions.

plus que la pression totale est plus faible (*voir* § II, n° 13, III).

II. Les courbes donnent encore les éléments d'une correction fort importante qui a été nécessaire dans les expériences des § IV, V, VI, relatives à l'action de l'hydrogène et de l'iode réagissant à équivalents égaux (*voir* § II,

n° 11). Dans ces déterminations, il arrive souvent qu'on prend un peu moins d'hydrogène qu'il ne faut. Pour apprécier la variation qui en résulte dans la valeur du rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total, menons la tangente au point correspondant à des équivalents égaux : cette tangente, qui a à peu près la même direction pour les deux courbes, est inclinée sur l'horizon d'environ 0,28; par conséquent, lorsque le rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène varie de 0,01, le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total varie de 0,0028.

III. De ces mêmes tracés graphiques on peut déduire les résultats qui auraient été obtenus en dirigeant autrement les expériences, c'est-à-dire en faisant agir 1 équivalent d'iode successivement sur 1, 2, 3, 4 équivalents d'hydrogène. Prenons, par exemple, dans un ballon de 1 litre, la quantité d'hydrogène qui le remplit à la pression de $0^{atm},48$, employée dans la seconde série des expériences précédentes : faisons agir d'abord le poids d'iode équivalent. Laissons maintenant cette quantité d'iode constante et mettons-la successivement avec 1, 2, 3 équivalents d'hydrogène. Dans chacun de ces cas, l'expérience serait comprise dans une des courbes qui s'interpolent entre celles de la pression forte et de la pression faible. Comme elles sont très-voisines (*fig.* 9), on peut déterminer les résultats d'une manière à très-peu près exacte. On trouve ainsi [1] :

---

[1] Soit Ω le rapport du nombre d'équivalents d'hydrogène et d'iode. Soit λ le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total. On a

$$\text{Hydrogène libre} = \lambda \times \text{hydrogène total},$$
$$\text{Hydrogène combiné} = (1 - \lambda) \times \text{hydrogène total},$$
$$\text{Hydrogène combinable} = \frac{1}{\Omega} \times \text{hydrogène total},$$

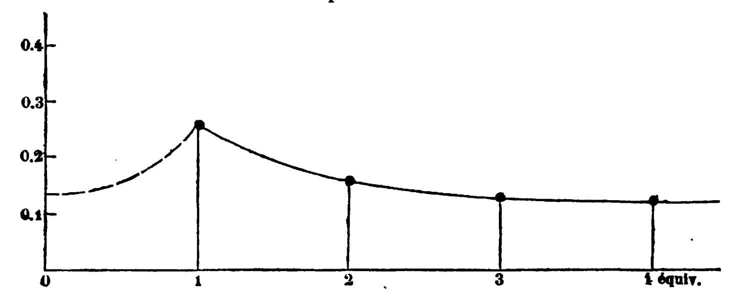
d'où

$$\frac{\text{Hydrogène combiné}}{\text{Hydrogène combinable}} = (1 - \lambda)\Omega.$$

Nombre d'équivalents d'hydrogène pour 1 équivalent d'iode.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.	Rapport de HI dissocié à HI possible.	Rapport de HI persistant à HI possible.
1 (1)	0,26	0,26	0,74
2	0,58	0,16	0,84
3	0,71 ?	0,13?	0,87
4	0,78	0,12	0,88

La courbe ci-dessous représente les résultats numériques précédents.

Fig. 10. — Rapports de l'acide iodhydrique dissocié à l'acide iodhydrique possible.



Nombres d'équivalents d'hydrogène pour 1 équivalent d'iode.

IV. En somme, quel que soit le point de vue où l'on se place, l'effet principal de l'action de masse est de donner de la stabilité à la combinaison; la dissociation est d'autant moindre que l'un des éléments est en plus grand excès : ainsi une même quantité d'acide iodhydrique, soumise à l'action de la chaleur, se conservera d'autant mieux qu'elle sera en présence d'un plus grand excès d'hydrogène.

V. Néanmoins, pour l'acide iodhydrique, le caractère de la dissociation semble toujours subsister, quelle que soit

(1) Pression totale = $0^{atm},9$ pour les équivalents égaux.

l'inégalité dans les proportions atomiques de l'iode et de l'hydrogène. On a vu les résultats obtenus en prenant soit des quantités de plus en plus faibles d'iode par rapport à l'hydrogène, soit des quantités de plus en plus grandes d'hydrogène par rapport à l'iode. Dans les deux cas, *en augmentant indéfiniment la masse de l'un des corps par rapport à l'autre, on ne tend pas vers une combinaison totale*. Ainsi, quand on fait croître indéfiniment la quantité d'hydrogène en présence de l'iode, les 10 à 12 pour 100 de l'acide iodhydrique possible restent décomposés. De même, quand on diminue indéfiniment la quantité d'iode par rapport à l'hydrogène, on ne tend pas vers une combinaison totale (*voir* nombres du n° 41, à la fin, et *fig.* 8 et 10) ; pour qu'elle eût lieu, il faudrait que la courbe des *fig.* 6, 7, 9 fût tangente à la droite AB ; or cela n'est pas [1].

Cette persistance de la dissociation, malgré l'action de masse, constitue un caractère fort curieux de ce phénomène.

44. *Influence d'un excès de l'un des éléments dans les combustions.* — Dans les phénomènes de combustion, les mêmes influences doivent se faire sentir. Considérons, par exemple, la flamme donnée par l'hydrogène et l'oxygène. M. Henri Sainte-Claire Deville nous a appris que dans un pareil mélange, pris à équivalents égaux, la combinaison n'est pas complète : il n'y a que les 0,44 d'eau formée dans la partie la plus chaude de la flamme ; les 0,56 de la masse sont dissociés ; il en résulte que la température maximum est d'environ 2500 degrés. Supposons maintenant que, la quantité d'hydrogène restant constante, nous prenions des quantités d'oxygène de plus en plus grandes. Si l'action de masse est analogue à celle que nous avons constatée pour

[1] Si l'on tenait compte de l'attaque du verre, les conclusions resteraient les mêmes ; il faudrait simplement relever un peu la courbe.

l'acide iodhydrique, la combinaison deviendra de plus en plus complète ; cette circonstance tendra à élever la température, mais le refroidissement amené par l'excès du gaz compensera en partie la chaleur plus grande dégagée par la combinaison.

Si l'on connaissait pour l'hydrogène et l'oxygène l'influence numérique de l'action de masse sur la dissociation, on pourrait déterminer la température maximum pour chaque cas particulier. Nous pouvons conclure seulement, par analogie, que, dans les combustions, il peut se faire qu'il y ait avantage, au point de vue de la température produite, à faire intervenir un certain excès d'oxygène.

Cet avantage ne doit pas cependant être illimité. L'exemple de l'acide iodhydrique nous montre que, même avec un très-grand excès de l'un des gaz, la combinaison doit ne pas tendre à devenir totale. D'un autre côté, le refroidissement dû à l'excès du gaz non utilisé croît très-vite avec cet excès ([1]).

§ VII. — Action de la lumière sur l'acide iodhydrique.

45. La lumière produit, dans un grand nombre de cas, des effets comparables à ceux de la chaleur. Il était donc intéressant d'examiner son action, soit sur l'acide iodhydrique, soit sur les mélanges d'iode et d'hydrogène.

Le chlore, le brome et l'iode présentent des différences curieuses au point de vue de l'influence de la lumière ou de la chaleur sur leurs combinaisons ; ces différences sont corrélatives des quantités de chaleur dégagées dans la réaction ainsi que de la variation du poids atomique qui

---

([1]) *Voir* le Mémoire de M. Vicaire, *Annales de Chimie et de Physique*, année 1870, t. XIX. *Voir* surtout la Note toute récente de M. Berthelot, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 5 mars 1877 : les températures de combustion y sont calculées dans différentes hypothèses.

augmente du chlore à l'iode. L'acide chlorhydrique est inaltérable à la lumière et ne donne, par la chaleur, qu'une dissociation très-peu sensible. L'acide iodhydrique gazeux, au contraire, se décompose assez facilement par la chaleur et, comme on va le voir, par la lumière [1]. Inversement, le chlore et l'hydrogène détonent au soleil; un mélange de volumes égaux de brome gazeux et d'hydrogène ne détone pas au soleil, et leur combinaison ne s'effectue bien qu'avec la lumière solaire, condensée par une lentille; l'iode et l'hydrogène, comme on va le voir, ne se combinent pas au soleil.

Pour préciser et arriver à des comparaisons numériques, j'ai organisé deux séries d'expériences distinctes, en soumettant à l'action prolongée de la lumière solaire, pendant de beaux jours d'été, soit de l'acide iodhydrique, soit des mélanges d'iode et d'hydrogène.

46. *Mélanges d'iode et d'hydrogène.* — Sous l'influence de la chaleur, l'iode et l'hydrogène se combinent. En serait-il de même sous l'influence prolongée de la lumière solaire? On aurait pu d'autant plus le penser que, si la combinaison avait lieu, même d'une manière très-incomplète et avec une excessive lenteur, ce phénomène serait pour l'iode l'image très-affaiblie de ce qui a lieu pour le chlore.

Les expériences détaillées ci-après ont pour but de répondre à cette question. Pour les unes, l'hydrogène employé était à la pression atmosphérique; pour les autres,

---

[1] Dans le *Dictionnaire de Chimie* de M. Wurtz, article *Lumière*, p. 255, on lit : « La solution d'acide iodhydrique perd de l'iode à la lumière, tandis que l'eau chlorée donnait de l'acide chlorhydrique. L'acide iodhydrique gazeux est décomposé par la lumière condensée. »

On verra que l'action seule de la lumière solaire décompose l'acide iodhydrique gazeux et qu'elle ne décompose pas la dissolution aqueuse.

à une très-faible pression. Les ballons contenant l'iode et l'hydrogène étaient préparés exactement de la même manière que pour les expériences relatives à l'action de la chaleur. Ils étaient placés sur le sommet du toit du laboratoire de l'École Polytechnique, dans un endroit où le soleil donnait toute la journée. On les y laissait un mois pendant l'été, ce qui représentait environ 250 heures d'exposition effective en plein soleil, en défalquant les heures de nuit et les heures où le ciel était couvert.

Époque de l'exposition au soleil.	Durée en jours.	Durée heures de plein soleil.	Volume du ballon.	Iode.	Pression de l'hydrogène à 0°.	Hydrogène à zéro et 760mm introduit.	Hydrogène à zéro et 760mm résidu.	Dissolution saline sur laquelle a été ouvert le ballon.	Analyse eudiométrique. Hydrogène.	Rapport des équivalents d'iode et d'hydrogène.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
Pression faible de $0^{atm},2$.											
			cc	gr	atm	cc	cc				
9 juin-10 juillet 1874.	31	255	392,6	1,033	0,22	85,7	84,6	NaCl.	0,941	1,060	**0,987**
Pression moyenne de $0^{atm},5$.											
9 juin-9 juillet 1874..	30	»	447,9	2,378	0,47	210,1	206,0	NaCl.	»	0,996	**0,980?** (¹)
17 juill.-17 août 1874.	31	»	463,7	2,480	0,46	215,2	211,7	NaCl.	0,984	1,014	**0,984**
9 juin-10 juillet 1874.	31	»	456,8	2,501	0,46	210,3	209,8	NaCl.	0,968	1,046	**0,998**

On a tenu compte partout du volume occupé par l'iode.

(¹) Il n'a pas été fait d'analyse eudiométrique.

On voit qu'on retrouve, à très-peu près, à la suite d'une insolation prolongée, le gaz introduit ; les différences sont peut-être un peu supérieures aux erreurs d'expérience pour les quatre premières déterminations ; mais, pour la dernière, la plus soignée, il y a identité presque absolue. Concluons donc que :

A la température ordinaire, et après un mois entier d'insolation pendant l'été, l'hydrogène et l'iode ne se combinent pas d'une manière sensible.

47. *Acide iodhydrique gazeux.* — L'acide iodhydrique gazeux, laissé dans l'obscurité absolue, se conserve sans altération. Il m'est arrivé plusieurs fois de garder dans des armoires bien fermées des ballons scellés à la lampe, après les avoir remplis, avec grand soin, de gaz acide iodhydrique bien sec et bien incolore ; au bout d'un an, la teinte ne s'était pas foncée sensiblement et il n'y avait pas de dépôt d'iode ([1]).

Au contraire, lorsque la lumière intervient, l'acide iodhydrique gazeux est décomposé. Cette décomposition ne se fait que très-lentement à la lumière diffuse, quoiqu'elle soit visible à cause de l'iode mis en liberté. En plein soleil, elle est plus rapide ; cependant les expériences suivantes montrent qu'en neuf jours d'insolation il n'y a encore que les 24 pour 100 de la masse qui soient décomposés. Mais, quoique lente, cette décomposition de l'acide iodhydrique par la simple action de la lumière solaire finit par devenir beaucoup plus complète que par une chaleur de 440 degrés, puisque dans ce cas il n'y avait guère que 24

([1]) Pour que l'acide iodhydrique gazeux demeure ainsi inaltéré dans l'obscurité, il paraît nécessaire qu'il ne reste pas d'air dans les ballons : sans cela l'oxygène mettrait peu à peu en liberté une quantité équivalente d'iode (*voir* § IX).

pour 100 de la masse décomposés. En un mois d'insolation, la décomposition a été jusqu'à 80 pour 100.

Durée			Pression à zéro de l'acide iodhydrique réel introduit.	Hydrogène à zéro et 760mm		Analyse eudiométrique. Hydrogène.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
en jours.	en heures de plein soleil.	Volume du ballon.		introduit.	résidu.		
9	56	421,1	0,94	198,4	47,8	0,887	**0,241**
31	»	361,4	0,67	120,5	80,9	0,459	**0,671**
32	234	443,2	0,88	196,3	157,8	0,885	**0,804**

Les trois ballons ont été ouverts sur une dissolution saturée de chlorure de sodium.

Dans aucune de ces expériences on n'a tenu compte de la décomposition que l'acide iodhydrique éprouve sous l'influence de l'air resté dans le ballon (*voir* § IX). Si l'on en tenait compte et qu'on supposât que tout l'oxygène de l'air eût réagi, on obtiendrait respectivement, au lieu de 0,241, 0,671, 0,804, les nombres 0,247; 1,144; 0,864. Ces corrections sont donc peu notables pour la première et la troisième expérience, mais elles conduisent à un résultat inadmissible pour la seconde expérience. C'est que, dans celle-ci, la quantité d'air restée est énorme et n'a que partiellement réagi. Il ne faut donc s'attacher qu'à la première et à la troisième expérience : la seconde n'est citée que pour mémoire.

Les époques des insolations ont été

1re expérience...........	25 août-3 septembre 1875.
2e expérience...........	9 juin-10 juillet 1874.
3e expérience...........	17 juillet-17 août 1874.

La nébulosité moyenne du ciel, observée à Saint-Maur près de Paris, a été à ces trois époques (moyenne de 9 heures du matin et 9 heures du soir) :

25 août-3 septembre 1875....................	3,6
9 juin-10 juillet 1874........................	2,0
17 juillet-19 août 1874.......................	2,2

On marque zéro pour un ciel sans nuages, 4 pour un ciel complétement couvert.

Quoique ces expériences sur l'acide iodhydrique gazeux n'aient pas été continuées au delà d'un mois, on peut en

conclure que la décomposition sous l'influence de la lumière solaire est *illimitée*. Remarquons dans ce sens qu'ici la décomposition n'est pas limitée par l'action inverse, puisqu'au soleil et à froid l'iode et l'hydrogène n'éprouvent pas de combinaison sensible; d'ailleurs, dans ces expériences faites à froid et avec la seule action chimique de la lumière, l'iode se dépose à l'état solide ; dès lors, il se trouve isolé de la presque totalité de la masse gazeuse et sort, en quelque sorte, du champ de la réaction. Enfin, on ne doit pas oublier que, lorsque l'acide iodhydrique gazeux se dédouble en iode solide et en hydrogène, il dégage une quantité de chaleur assez notable (environ 6400 calories pour l'équivalent HI, d'après les dernières expériences de M. Berthelot) ; au contraire, lorsque les trois corps restent à l'état gazeux, le phénomène thermique est peu marqué [1]. Ce sont là des résultats très-différents de ceux auxquels on arrive avec le chlore et le brome :

(H + Cl gaz)	dégagent.....	22000^{cal}.
(H + Br gaz)	dégagent.....	13500.
(H + I gaz)	absorbent	800.

Une réaction aussi simple et aussi nette que cette décomposition de l'acide iodhydrique pourrait fournir aux grands observatoires de Météorologie un moyen assez précis de

[1] Le sens même de ce phénomène thermique est peut-être encore un peu incertain. D'après de nouvelles déterminations, M. Berthelot admet aujourd'hui (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 9 avril 1877, p. 679) que les deux corps, en se combinant gazeux, absorbent 800 calories. Mais ce nombre n'est point un résultat direct de l'expérience comme celui qui repose sur la combinaison de l'hydrogène à l'iode solide en présence de l'eau (MM. Favre et Silbermann, Thomsen, M. Berthelot). Autrefois, M. Berthelot admettait que l'hydrogène et l'iode gazeux, en se combinant, dégagent 1400 calories par équivalent (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, année 1867, 1er semestre, p. 64, et 1868, 1er semestre, p. 1053). La difficulté de ces déterminations explique ces différences.

mesurer l'action chimique de la lumière. On se rappelle les discussions qui ont eu lieu récemment à ce sujet, entre M. Marchand et M. Becquerel (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* année 1873, 1er semestre, p. 762; *Annales de Chimie et de Physique,* année 1873, t. XXX, p. 302 et 572; année 1874, t. II, p. 160; voir aussi l'ouvrage de M. Marchand). Je ne crois pas que l'emploi de l'acide iodhydrique gazeux soit sujet, au même degré, aux objections théoriques soulevées contre d'autres corps, car la chaleur dégagée par la décomposition est très-faible.

L'action chimique de la lumière solaire s'exerce, probablement, seulement sur les premières couches de gaz qu'elle traverse, et s'épuise très-promptement par suite de son absorption même. Néanmoins, je n'ai pas obtenu de différences bien notables en exposant comparativement à l'action du soleil, pendant neuf jours, de l'acide iodhydrique contenu soit dans un ballon, soit dans des tubes très-étroits, c'est-à-dire en variant dans des limites très-étendues le rapport de la surface à la masse gazeuse. Cela vient, ce me semble, de l'extrême mobilité des particules gazeuses; par suite des petites variations de température, le gaz en contact avec la surface des vases est sans cesse renouvelé.

48. *Action des différentes radiations lumineuses sur l'acide iodhydrique gazeux.* — Les expériences qui précèdent étaient faites avec la lumière blanche. J'ai cherché à préciser l'action particulière de chaque couleur dans la décomposition de l'acide iodhydrique gazeux. Plusieurs séries d'expériences ont été organisées dans ce but.

I. On a rempli, avec de l'acide iodhydrique gazeux sec, des tubes de différentes couleurs, en même temps qu'un tube blanc servant de repère, et on les a scellés à la lampe. On les a exposés au soleil, pendant quatre jours. Au bout de ce temps, on a ouvert les tubes sur l'eau salée,

déterminé le volume du gaz qui y restait et dosé l'hydrogène avec l'eudiomètre à mercure. On a obtenu comme fraction de l'acide iodhydrique décomposé :

			Volume du tube.	Proportion de HI décomposée ([1]).
		mm	cc	
Tube blanc	(épaisseur	0,55)	62,6	0,15
» rouge	»	0,5	56,5	0,00
» vert	»	0,8	68,0	0,00
» bleu	»	0,9	90,3	0,07
» violet	»	1,3	48,4	0,01

Pendant les quatre jours qu'a duré l'expérience (8-13 juillet 1877), la nébulosité moyenne observée à Saint-Maur, près Paris, le matin et le soir, a été 1,9. (On compte 4 pour le ciel complétement couvert, zéro pour le ciel sans nuages).

Ces expériences sont d'autant plus concluantes que les tubes les plus épais sont précisément ceux où la décomposition a eu lieu, quoique cette épaisseur ait eu pour effet d'absorber davantage la lumière avant de la laisser arriver à l'acide iodhydrique.

II. La même expérience a été répétée avec de petits ballons, soufflés au moyen des mêmes tubes colorés. Au bout de quatre jours et demi d'exposition au soleil, on a eu :

	Volume du ballon.	Proportion de HI décomposée.
	cc.	
Ballon blanc........	75,8	0,29
— violet........	54,8	zéro
— jaune........	55,5	zéro
— rouge........	60,0	zéro

Époque de l'insolation : 12-16 juillet 1877.

Nébulosité moyenne à Saint-Maur, près Paris, = 3,0 : il y a donc eu peu de soleil.

([1]) Par suite de la rectification d'une erreur de calcul, ces nombres

Ici, on n'a aucune décomposition sensible dans les rayons violets; peut-être la coloration du verre avait-elle été modifiée pendant le travail à la lampe nécessaire pour transformer le tube en un petit ballon.

On peut remarquer également combien est grande la décomposition avec le verre blanc : cela tient probablement à ce qu'il était beaucoup plus mince que dans toutes les expériences précédentes.

III. On a placé des ballons ordinaires de 300 à 400 centimètres cubes dans des boîtes de carton noir recouvertes de plaques de verre de différentes couleurs. L'expérience a duré trente jours :

	Épaisseur des plaques de verre.	Volume du ballon.	Proportion de HI décomposée.
	mm.	cc.	
Verre blanc.....	2,1	318	0,047
— violet.....	1,9	326	0,004??
— rouge.....	2,8	329	0,003??

Époque de l'insolation : 7-16 juillet et 26 juillet-16 août 1877.
Nébulosité moyenne à Saint-Maur, près Paris = 1,9.

Cette expérience montre combien l'action chimique des rayons solaires, au point de vue de la décomposition de l'acide iodhydrique, s'affaiblit par le passage à travers un milieu transparent d'une certaine épaisseur. Un ballon où il y aurait eu 80 pour 100 d'hydrogène mis en liberté n'en a plus que 5 pour 100 par le seul fait de l'interposition d'une plaque de verre blanc de 2 millimètres.

IV. Des ballons pleins d'acide iodhydrique et scellés à la lampe, comme les précédents, ont été placés dans de grands bocaux contenant des dissolutions colorées. On a eu, en quarante jours :

---

sont différents de ceux qui ont été insérés aux *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 16 juillet 1877, mais le sens des résultats reste exactement le même.

	Volume du ballon.	Proportion de HI décomposée.
	cc.	
Eau pure..................	340	zéro
Eau céleste (1).............	290	zéro
Bichromate de potasse.......	360	zéro

Époque de l'insolation : 7 juillet-16 août 1877.
Nébulosité moyenne à Saint-Maur = 2,1.

L'épaisseur de liquide à traverser par les rayons solaires était au minimum de 7 à 8 centimètres. L'absorption produite par le passage de la lumière à travers le milieu liquide est la seule explication que je voie à cette absence complète d'action : elle concorde du reste avec l'expérience précédente (III).

V. J'ai essayé de déterminer, au moyen du spectre, quelles sont les radiations lumineuses absorbées par l'acide iodhydrique gazeux. Je n'ai obtenu aucun résultat bien net : il y a peut-être une légère absorption des rayons bleus.

Je chercherai probablement plus tard à compléter ces expériences (2). Plusieurs d'entre elles ne conduisent qu'à des résultats négatifs : elles n'en sont pas moins instructives.

On voit que les radiations lumineuses efficaces pour la décomposition de l'acide iodhydrique gazeux se trouvent dans le violet et surtout dans le bleu (expérience I).

On voit également que dans cette décomposition l'action chimique de la lumière diminue très-rapidement par son passage à travers des milieux transparents. Le même fait doit se retrouver souvent ; quand on veut faire produire à

(1) L'eau céleste était faite avec un mélange de sulfate de cuivre et de carbonate d'ammoniaque.

(2) Toutes ces expériences relatives à l'action des différentes radiations lumineuses ont été faites au laboratoire de l'Université libre de Paris, avec le concours obligeant de M. Dervin.

la lumière des réactions chimiques, il faut prendre des vases aussi minces que possible.

49. *Action de la lumière sur les dissolutions d'acide iodhydrique.* — J'ai disposé plusieurs expériences pour étudier l'action de la lumière sur des dissolutions d'acide iodhydrique concentrées ou étendues. Le liquide était placé dans des tubes qui étaient ensuite étirés et recourbés, de manière à plonger leur extrémité dans des vases contenant de l'eau ou du mercure; on pouvait ainsi suivre les variations de pression de l'air qui restait dans le tube en très-petite quantité; on aurait pu également recueillir le gaz dégagé. Les tubes étaient exposés en plein soleil.

Les quantités employées pour ces expériences étaient :

I.	Acide de densité	1,30	volume =	1,71 cc	
II.	id.	1,30	id.	1,47	
III.	id.	1,91	id.	10	
IV.	id.	1,91	id.	10	
V.	id.	1,91	id.	10	additionnés de 40cc d'eau.

L'une de ces expériences a été prolongée plus de sept mois. Trois autres ont duré six semaines. Dans aucun cas on n'a eu le moindre dégagement de gaz ; la pression intérieure a, au contraire, notablement diminué à cause de l'action de l'oxygène de l'air restant dans le tube. Il faut donc conclure que :

Les dissolutions aqueuses d'acide iodhydrique sont indécomposables par l'action de la lumière.

M. Berthelot a, paraît-il, observé le même fait.

Il est assez curieux de voir quelle stabilité, au point de vue de l'action chimique de la lumière, l'acide iodhydrique acquiert par sa combinaison avec l'eau.

§ IX. — Action de l'oxygène sur l'acide iodhydrique.

50. Nous avons vu que la dissolution d'acide iodhydrique ne se décompose pas à la lumière et que le gaz bien pur se conserve sans altération dans l'obscurité. Ces faits semblent en contradiction avec l'instabilité bien connue de l'acide iodhydrique. La facile décomposition de ce corps, dans les circonstances ordinaires, est due surtout à l'oxygène de l'air. C'est ce qui se trouve mis en évidence par les expériences suivantes.

51. *Action de l'oxygène sur l'acide iodhydrique gazeux.* — Lorsque l'acide iodhydrique gazeux est dans l'obscurité, il ne se conserve inaltéré que s'il est pur; quand il est mêlé à de l'air, la décomposition a lieu, mais avec une grande lenteur, d'après la formule

$$HI + O = HO + I.$$

L'eau formée dissout un peu d'acide iodhydrique et ce liquide dissout lui-même l'iode.

J'ai eu occasion de faire à ce sujet une détermination précise :

Un ballon de 443 centimètres cubes avait été rempli d'acide iodhydrique, mêlé d'air, le 7 juillet 1874, sans qu'aucun signe apparent indiquât l'impureté du gaz, au moment où on l'avait fermé à la lampe. Peu à peu une couche noire toute liquide s'est formée.

Le volume du gaz enfermé dans le ballon, en le ramenant à zéro et 760 millimètres, était $412^{cc},9$.

On a ouvert sur l'eau salée, le 22 février 1877; on a obtenu un gaz qui, ramené à zéro et 760 millimètres, aurait occupé $190^{cc},9$. D'après une analyse approximative, ces $190^{cc},9$ contenaient $183^{cc},3$ d'azote et $7^{cc},6$ d'oxygène.

L'azote ainsi mesuré correspond à $231^{cc},4$ d'air : au lieu de $412^{cc},9$, il n'y avait donc, lors de la fermeture, que

$$412,9 - 231,4 = 181^{cc},5$$

d'acide iodhydrique. D'après la formule $(HI + O) = (HO + I)$ cet acide a dû réagir sur le quart de son volume d'oxygène, soit $45^{cc},4$ qui, ajoutés aux $7^{cc},6$ retrouvés à la fin, font $53^{cc},0$. Or l'oxygène correspondant aux $231^{cc},4$ d'air introduit dans le ballon occupe $48^{cc},1$, ce qui ne diffère pas beaucoup du nombre précédent.

52. *Action de l'oxygène sur l'acide iodhydrique en dissolution.* — L'acide iodhydrique en dissolution soit concentrée, soit étendue, réagit comme l'acide gazeux sur l'oxygène de l'air en formant une véritable liqueur eudiométrique; seulement l'action n'est pas instantanée, mais elle est d'autant plus rapide que l'acide est plus concentré.

I. Dans un tube assez long, contenant de l'air, j'ai enfermé $1^{cc},45$ d'une dissolution récente d'acide iodhydrique ayant 1,91 pour densité, et j'ai fermé à la lampe. J'ai agité en retournant le tube 60 fois. Au bout de ce temps, en ouvrant le tube sur l'eau, il n'y a pas eu d'absorption notable.

II. Une expérience analogue a été faite en opérant avec $1^{cc},38$ du même acide additionné de 10 centimètres cubes d'eau, de manière à avoir un liquide très-étendu.

III. Dans un tube analogue aux précédents, j'ai enfermé $1^{cc},75$ d'une dissolution d'acide iodhydrique ayant 1,30 pour densité, et ce tube a été gardé dans l'obscurité. Au bout de dix-huit jours on l'a ouvert sur l'eau ; il y a eu absorption : le volume du gaz disparu était les 20 pour 100 de celui du gaz primitif. Presque tout l'oxygène avait donc été enlevé.

IV. Dans deux tubes préparés de la même façon, mais avec un acide à peu près 4 fois plus étendu, l'absorption a été, en

vingt-deux jours, seulement de 8 et de 11 pour 100. L'acide étendu agit donc plus lentement.

V. Le même acide très-étendu, étant laissé pendant plus de six mois en réaction dans l'obscurité, a produit une absorption complète, car le gaz disparu du tube était les 22 pour 100 du gaz primitif. Tout l'oxygène avait donc réagi. Le tube était du reste placé horizontalement, de manière à augmenter les surfaces en contact. Quand il est placé verticalement et qu'on le laisse immobile, l'absorption de l'oxygène, dans le même temps, n'est pas complète.

Ces expériences relatives à l'action de l'oxygène sur l'acide iodhydrique ont été exécutées dans le laboratoire de l'Université libre de Paris.

§ X. — Action des corps poreux.

53. On sait depuis longtemps que les corps poreux facilitent, par leur seule présence, un grand nombre de réactions chimiques. Pour l'iode et l'hydrogène, M. Corenwinder a montré, en 1851, que la combinaison se produit directement vers 300 degrés ou 400 degrés sous l'influence de la mousse de platine (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIV). Au contraire, en faisant passer de l'hydrogène et de l'iode à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, il n'obtenait pas d'acide iodhydrique. Ces expériences réalisent donc, de la manière la plus nette, ce qu'on a appelé l'*action de présence* des corps poreux. Quel est le mécanisme en vertu duquel se produit cette réaction? C'est ce qu'on peut arriver à expliquer, ce me semble, en rapprochant les expériences décrites précédemment de celles qu'a publiées M. Hautefeuille en 1867 (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXIV, année 1867, 1er semestre, p. 608), et qui ont déjà été rapportées en détail au § III, n° 16.

54. *Expériences de M. Hautefeuille sur l'action des corps poreux.* — D'après M. Hautefeuille, « la proportion des gaz dissociés dans l'acide iodhydrique porté à une température donnée est augmentée dans une proportion considérable ([1]) par la mousse de platine, ainsi que le prouvent les nombres consignés dans le tableau suivant :

Température.	Masse gazeuse dissociée.
700° environ.	22,2 pour 100.
440	19,5
250	18,7
195	17,5
175	10,5

On déduirait de là, par interpolation, que vers 350 degrés la masse gazeuse dissociée serait d'environ 19 pour 100.

» La mousse de platine qui abaisse la température de décomposition de l'acide iodhydrique d'une façon si remarquable jouit, ainsi que M. Corenwinder l'a observé dès 1851, de la propriété de déterminer la combinaison de l'iode et de l'hydrogène. En faisant passer sur la mousse de platine, maintenue à une température fixe, des volumes rigoureusement égaux d'hydrogène et d'iode, la proportion de ces éléments restés libres est égale à celle qui se sépare lorsqu'on y fait passer de l'acide iodhydrique pur à la même température. » (Suit la description de l'expérience qui démontre cette assertion.)

Ainsi la mousse de platine, qui, d'après M. Corenwinder, provoque la combinaison de l'hydrogène et de l'iode, provoque également, d'après M. Hautefeuille, la décomposition de l'acide iodhydrique ; de plus, ces deux réactions inverses

([1]) On verra que cette conclusion est inexacte, car la mousse de platine a presque exclusivement pour effet de hâter la réaction. L'interprétation de M. Hautefeuille vient de ce que ses expériences sur l'action de la chaleur seule, n'étant pas assez prolongées, lui donnaient des résultats trop faibles.

se font jusqu'à une seule et même limite. Il s'agit maintenant de comparer cette limite avec celle qui s'établit sous la seule influence de la chaleur ; c'est ce qu'il était absolument impossible de faire avec les expériences trop incomplètes de M. Hautefeuille.

55. *Comparaison de l'action des corps poreux à celle de la chaleur.* — Les corps poreux, de même que la chaleur, déterminent la décomposition de l'acide iodhydrique; mais ils produisent aussi la combinaison de l'iode et de l'hydrogène. Nous avons établi dans les paragraphes précédents que la fraction d'acide iodhydrique définitivement dissociée par la chaleur seule variait avec la température, et ne changeait qu'extrêmement peu avec la pression, du moins dès qu'il s'agit de pressions un peu fortes (*voir* § IV). A 350 degrés, cette limite est de 0,186 à une pression de 1^{atm},0 ou 2^{atm},0.

Ce nombre est identique à celui qu'on déduit des expériences où M. Hautefeuille a opéré avec de la mousse de platine à 350 degrés : 0,186 au lieu de 0,190 [1].

Quelle est donc, surtout d'après cela, la différence entre l'action de la chaleur et celle des corps poreux sur l'acide iodhydrique ou sur les mélanges d'hydrogène et d'iode? C'est qu'avec les corps poreux on arrive presque immédiatement à la limite qui caractérise l'équilibre ; sous l'in-

---

(1) A 440 degrés, avec la chaleur seule, j'ai trouvé qu'à la pression de 4^{atm},4 la fraction d'acide iodhydrique définitivement dissociée est 0,240 et que ce nombre diminue quand la pression augmente.

M. Hautefeuille, opérant à 440 degrés avec la mousse de platine, obtient 0,195.

La différence qui existe entre ces deux nombres serait sans doute beaucoup moindre si l'on avait pu opérer avec la chaleur seule à de très-fortes pressions.

A 350 degrés, la fraction de dissociation par la chaleur seule doit varier également avec la pression; mais, d'après mes expériences, j'inclinerais à croire que ces variations sont à 350 degrés beaucoup moins prononcées qu'à 440 degrés, puisqu'à 350 degrés je n'ai pas pu les manifester nettement.

fluence de la chaleur seule, on ne l'obtient que plus ou moins lentement. Ainsi, à 350 degrés, à la pression de 2 atmosphères, la limite 0,186 n'est atteinte qu'au bout de 250 à 300 heures de chauffe (*voir* § V, n° 30).

Or cette différence est précisément de même ordre que celle que l'on observe en variant la pression des systèmes gazeux. Dans les gaz très-raréfiés, l'équilibre est très-lent à s'établir : il se produit plus vite dans les gaz très-condensés et d'autant plus rapidement que la pression est plus forte, c'est-à-dire que le rapprochement des molécules est plus grand.

56. *Conclusion.* — Nous sommes ainsi amenés à identifier l'effet des corps poreux et l'effet d'une augmentation de pression dans les systèmes gazeux. Puisque tel est le résultat de l'expérience, on peut en conclure logiquement que les corps poreux ne produisent leurs réactions si singulières qu'à cause de la condensation toute physique qu'ils opèrent sur les gaz.

Cette interprétation est déjà celle qu'on a adoptée plus ou moins explicitement pour différentes réactions chimiques analogues, par exemple pour la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène sous l'influence du noir de platine. Mais ici, dans le cas de l'iode et de l'hydrogène, nous arrivons à une démonstration numérique. Quel que soit celui des deux systèmes inverses dont on part, les corps poreux, de même que la chaleur seule, déterminent un équilibre chimique ; mais avec les corps poreux, de même qu'avec une forte pression, l'équilibre, au lieu de s'établir très-lentement, s'établit très-rapidement, et la limite n'est pas sensiblement changée [1]. Les corps po-

---

[1] Sauf les petites variations dans les grandeurs de la limite qui peuvent être dues à l'augmentation de pression.

Rappelons à ce sujet que, d'après M. Ditte, la présence d'un corps po-

reux ne font que hâter la réaction qui se serait produite toute seule, mais avec une lenteur infinie, en employant la chaleur seule. On arrive ainsi à l'explication physique du rôle chimique des corps poreux.

§ XI. — Résumé général.

57. Les expériences numériques rapportées dans ce Mémoire montrent que la combinaison chimique est influencée dans les systèmes gazeux :

Par la chaleur,

Par la pression, ou plutôt par le rapprochement et l'éloignement des molécules gazeuses,

Par l'action des masses,

Par les corps poreux,

Par la lumière.

Cette étude a été faite pour le cas particulier de l'hydrogène et de la vapeur d'iode. Il présente l'avantage d'être l'un des phénomènes de combinaison chimique les plus simples qu'on puisse concevoir : les deux éléments en présence sont mono-atomiques ; ils se combinent à l'état de vapeur ; les phénomènes thermiques qui accompagnent la combinaison n'ont rien de très-énergique.

En résumant les principaux résultats obtenus, nous les rapprocherons des faits analogues observés pour plusieurs autres corps ; ce sont autant de confirmations qui montrent la portée de cette étude d'ensemble.

58. *Action de la chaleur sur l'acide iodhydrique.* — En examinant l'action de la chaleur sur l'acide iodhy-

---

reux ne modifie que d'une manière très-restreinte, quelques centièmes seulement, la grandeur de la limite dans la dissociation de l'hydrogène sélénié (*Annales scientifiques de l'École Normale*, année 1872).

drique ou sur les mélanges à proportions atomiques d'iode et d'hydrogène, nous avons reconnu d'abord l'existence de la dissociation. L'acide iodhydrique se décompose à la même température où l'hydrogène se combine à l'iode gazeux; mais, dans un espace limité, aucune de ces réactions n'est complète : elles se balancent l'une l'autre, de manière qu'on arrive à un même équilibre chimique, quel que soit le point de départ. C'est là le caractère de la dissociation, étudiée déjà avec tant de précision, pour tant d'autres cas, par M. Henri Sainte-Claire Deville et par beaucoup d'autres chimistes. Mais dans le cas particulier de l'acide iodhydrique, la réaction a lieu sur un système gazeux, et elle est assez lente pour qu'on puisse suivre, non-seulement sa limite, mais encore sa vitesse.

I. Cette vitesse de la réaction varie dans des limites extrêmement étendues avec la température et avec la pression. C'est surtout avec la température que les différences sont frappantes. A 440 degrés l'équilibre est presque atteint au bout d'*une heure;* à 350 degrés, pour y arriver, il faut compter par jours; à 260 degrés, par mois. Il se trouve ainsi qu'à 260 degrés la décomposition de l'acide iodhydrique est probablement la plus lente qu'on ait encore mesurée en Chimie minérale ; à cette température, elle rappelle tout à fait certaines réactions de Chimie organique, et ce caractère résulte sans doute de la faible intensité du phénomène thermique produit par la combinaison de l'hydrogène et de l'iode gazeux.

Cet accroissement de la vitesse de la réaction avec la température est un fait général. L'éthérification met des années à se compléter à froid, tandis qu'elle a lieu très-rapidement vers 200 degrés [1]. La transformation allotro-

---

[1] BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique,* t. LXV et LXVI, 1862; t. LXVIII, 1863.

l'iode et de l'hydrogène. — Lorsque, au lieu de prendre les deux éléments à équivalents égaux, on met l'un d'eux en excès, on constate que l'on donne de la stabilité à l'acide iodhydrique ; la dissociation se fait en proportions de moins en moins grandes. Ce fait important a ses analogues dans beaucoup d'autres réactions. La décomposition du sulfate de baryte par le carbonate de soude est d'autant plus complète que ce dernier sel est en plus grand excès. L'éthérification devient plus complète à mesure qu'à une même quantité d'alcool on ajoute une plus grande quantité d'acide. Des observations semblables ont été faites récemment par M. Horstmann pour la réaction de l'acide carbonique sur l'ammoniaque (*Annalen der Chemie*, 12 mai 1877). Parmi les corps gazeux, le perchlorure de phosphore, d'après M. Wurtz, acquiert de la stabilité en présence d'un excès d'un des éléments. Il en est de même de la combinaison d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique étudiée par M. Friedel.

On peut remarquer que, dans le cas de la vapeur d'iode et de l'hydrogène étudiés à 440 degrés, on opère sur des corps gazeux qui sont pris à une température élevée et qui doivent être peu éloignés de l'état de gaz parfaits. Les résultats obtenus sont donc très-concluants.

Dans le cas où l'un des corps est en excès tout aussi bien que dans le cas d'équivalents égaux, l'équilibre est plus lent à s'établir quand les systèmes gazeux sont raréfiés.

Les variations de pression ne changent encore ici que très-peu la limite de la combinaison ; au contraire, l'inégalité dans les rapports atomiques introduit tout de suite de grandes modifications dans la grandeur de la limite.

Mais, dans toute cette influence chimique de la *masse*, deux faits semblent surtout se détacher. D'abord, les variations ne se font pas par sauts brusques, ou du moins rien ne confirme cette hypothèse. Ensuite, le caractère de

la dissociation subsiste toujours, même avec une très-grande inégalité dans les proportions atomiques; en augmentant indéfiniment la quantité d'hydrogène dans un mélange d'hydrogène et d'acide iodhydrique, on ne diminue pas indéfiniment la fraction d'acide iodhydrique dissocié.

60. *Influence des corps poreux.* — Mes expériences numériques sur la décomposition lente de l'acide iodhydrique par la chaleur peuvent être comparées à celles que M. Hautefeuille a publiées sur la décomposition du même gaz par les corps poreux. On reconnaît ainsi qu'à une même température la limite de décomposition est à très-peu près la même quand on la produit rapidement par les corps poreux, ou très-lentement sous la seule influence de la chaleur.

Les corps poreux ne modifient donc que très-peu la limite des deux actions inverses; seulement ils rendent beaucoup plus rapide l'établissement de l'équilibre. Or j'ai montré que c'est précisément ce qui a lieu par le simple effet de l'augmentation de pression, c'est-à-dire du rapprochement des molécules. Le rôle chimique des corps poreux se trouve donc expliqué par le seul fait de la condensation toute physique qu'ils produisent sur les gaz.

61. *Action de l'oxygène.* — A la température ordinaire, l'oxygène décompose facilement, quoique assez lentement, l'acide iodhydrique, soit gazeux, soit en dissolution. Dans cette réaction l'oxygène agit par sa seule affinité et non point comme agent continuateur, car dans l'obscurité absolue l'acide iodhydrique reste inaltéré.

62. *Influence de la lumière solaire.* — L'acide iodhydrique en dissolution dans l'eau n'est pas altéré par la lumière. L'acide iodhydrique gazeux est décomposé à froid

par la lumière solaire; au contraire, l'iode et l'hydrogène ne se combinent pas sensiblement. Aussi voit-on la simple action du soleil produire sur l'acide iodhydrique une décomposition probablement illimitée, contrairement à celle qui a lieu par la chaleur; en un mois d'insolation j'ai décomposé à froid 80 pour 100 d'acide iodhydrique, tandis qu'à 265 degrés, en chauffant jour et nuit pendant un mois, on met à peine 2 pour 100 d'hydrogène en liberté, tout en restant encore très-loin de l'état d'équilibre.

La décomposition a lieu dans le violet et surtout dans le bleu; elle ne paraît pas se produire sensiblement avec les radiations rouges et vertes.

On est frappé de cette puissance extrême de la lumière pour démolir un édifice moléculaire que la chaleur ne détruit que partiellement et lentement. Cette différence doit venir de ce que, dans le cas de la lumière, le corps est soumis uniquement à une action décomposante, tandis que, dans le cas où la chaleur est employée seule, il existe deux actions inverses simultanées qui se limitent l'une l'autre, parce que l'une tend à décomposer et l'autre à reformer la combinaison; ces deux causes antagonistes sont, d'un côté, la chaleur, de l'autre, l'affinité chimique, en désignant sous ce nom l'ensemble des causes qui tendent à réunir, en une combinaison, des atomes différents. Telle est, en effet, suivant moi, la manière la plus naturelle de concevoir la dissociation (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1872, 4e série, t. XXVII).

J'espère que les expériences rapportées dans le présent Mémoire resteront comme renseignements très-précis propres à éclairer diverses questions importantes de Mécanique chimique; elles sont toutes plus ou moins liées les unes aux autres : c'est ainsi qu'un sujet si simple en apparence a pu prendre tant de développement. Les recherches actuelles formaient d'ailleurs, malgré la diversité du sujet,

la suite naturelle des expériences que j'ai publiées sur la transformation allotropique du phosphore [1]. Je tâcherai d'y ajouter plus tard certaines considérations théoriques qui compléteront celles que j'ai déjà publiées.

Les expériences qui font l'objet de ce travail ont été exécutées principalement à l'École Polytechnique [2], dans le laboratoire de M. Fremy.

RÉCLAMATION

TENDANT A RESTITUER LE NOM DE **COLUMBIUM** A L'ÉLÉMENT NOMMÉ MAINTENANT **NIOBIUM**, ET DESCRIPTION DE LA COLOMBITE, DE LA SAMARSKITE, DE L'EUXÉNITE ET DE LA FERGUSONITE DES ÉTATS-UNIS, AINSI QUE DES NOUVEAUX COLOMBATES NOMMÉS **HATCHETTOLITE** ET **ROGERSITE**;

PAR M. J. LAWRENCE SMITH,
de Louisville.

EXTRAIT PAR M. DES CLOIZEAUX.

Tous les chimistes et les minéralogistes américains appellent habituellement *columbium* le métal désigné en Angleterre et sur le continent sous le nom de *niobium*.

Les premiers font une chose éminemment juste, puisque le columbium fut découvert et caractérisé quarante-cinq ans avant qu'on l'eût nommé *niobium*.

---

(1) Transformation allotropique du phosphore (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIV, p. 129 à 208; année 1871). Une première Note avait paru dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, séance du 19 juillet 1867, p. 71 à 74, avant les expériences de MM. Troost et Hautefeuille sur l'acide cyanique et le paracyanogène (1868) : à cette époque, la comparaison que j'ai formulée entre la dissociation et les transformations allotropiques était donc une idée absolument neuve.

(2) Je dois des remercîments à M. Lefebvre, élève du laboratoire, pour l'aide qu'il m'a obligeamment prêtée.

Ce changement de nom a été la suite d'une double méprise qui n'a aucun rapport avec les observations originales faites en 1801, en Angleterre, par le professeur Hatchett.

En premier lieu, Ekeberg découvrit en 1802 un métal qu'il regarda comme nouveau et appela *tantale;* mais, peu de temps après, on le regarda comme identique avec le *columbium,* de sorte que, pendant quarante-cinq ans, tous les Traités de Chimie employèrent comme synonymes les dénominations de *tantale* et de *columbium,* quoique Wollaston soupçonnât leur différence.

En second lieu, quand H. Rose entreprit ses recherches classiques sur la colombite de Bodenmais, il fit voir que ce minéral renfermait deux acides métalliques dont l'un était le *tantale* et dont l'autre, supposé nouveau, fut nommé *niobium.*

Mais Rose se convainquit, par un examen ultérieur, que les deux acides métalliques extraits de la colombite de Bodenmais étaient, en réalité, l'acide colombique original découvert par Hatchett en 1801, et l'acide tantalique découvert par Ekeberg en 1802. Il aurait donc dû laisser au premier de ces acides son nom primitif, au lieu de l'appeler *acide niobique.* Le résultat des recherches de Rose ne fut que la démonstration de la différence qui existe entre le columbium et le tantale.

En conséquence, il paraît juste et conforme aux précédents chimiques et minéralogiques de substituer le nom proposé par l'inventeur lui-même à celui de niobium, qui n'est venu que quarante-cinq ans plus tard.

Une considération de moindre importance, mais qui pourtant mérite d'être rappelée, c'est que, jusqu'ici, c'est la partie de l'Amérique connue sous le nom de Colombie qui a fourni en plus grande abondance les minéraux formés par l'acide colombique et les plus gros cristaux connus de colombite. En effet, dans la localité même d'où sont

sortis les premiers échantillons envoyés à Hatchett, ou tout près de cette localité, on a trouvé des cristaux de colombite pesant de $\frac{1}{2}$ à 7 kilogrammes.

Plus récemment, un colombate rare et intéressant, la Samarskite, a été découvert dans une localité de la Caroline du Nord, et une seule poche en a fourni 500 kilogrammes. Parmi les produits de cette localité, j'ai observé deux nouveaux colombates et de bons échantillons d'euxénite. J'ai aussi reconnu dernièrement de la colombite engagée dans les magnifiques cristaux d'amazonite (microcline) du comté El Paso, Colorado, qui font l'admiration des minéralogistes.

Enfin de beaux échantillons de Fergusonite ont été rencontrés dans les granites de Rockport, Massachusetts.

Les localités où l'on a reconnu des colombates, dans la partie septentrionale du continent américain, sont donc comprises depuis le Groënland au nord, jusqu'à la Caroline au sud, et depuis le Massachusetts à l'est, jusqu'au Colorado à l'ouest.

Voici maintenant le résultat de mes recherches sur les colombates le plus récemment découverts.

Colombite de la Caroline du Nord.

Ce minéral a été trouvé depuis quelques années aux mines de mica du comté Mitchel et dans le comté Yancey, près Burnsville, Caroline du Nord. Il pénètre des roches de la même époque géologique que celles où l'on a découvert la Samarskite et dont il sera question plus loin.

Ses cristaux ne présentent rien de particulier dans leurs formes; la plupart de ceux que j'ai eu l'occasion d'examiner étaient comprimés ou tordus, ce qui se voit assez souvent pour les minéraux associés au mica. Le plus ordinairement, ils étaient à l'état de masses irrégulières pesant de 5 à 100 grammes.

Quelques échantillons m'avaient été envoyés comme tantalite; mais je n'ai jamais trouvé qu'il en fût ainsi, leur densité ne dépassant pas 5,5 à 5,6.

J'ai obtenu, pour la pesanteur spécifique de la colombite, en cristaux ou en masses :

Cristaux....................	5,562
Masses......................	5,485

Les deux variétés sont chimiquement identiques, comme le montrent les moyennes suivantes de plusieurs analyses :

	Masses.	Cristaux.
Acide colombique ([1]).............	80,82	80,06
Acides tungstique et stannique....	1,02	1,21
Oxyde ferreux..................	8,73	14,14
Oxyde manganeux...............	8,60	5,21
Oxyde de cuivre................	trace	»
	99,17	100,62

La variété massive de cette colombite est remarquable par la forte proportion d'oxyde manganeux qu'elle renferme et qui surpasse celle de toutes les autres colombites connues.

Colombite du Colorado.

Quelques-uns des magnifiques cristaux d'amazonite récemment découverts dans le comté El Paso, Colorado, sont pénétrés par de petits cristaux aciculaires noirs. Le plus

([1]) Dans ce Mémoire, j'ai rapporté l'acide métallique de mes analyses à l'acide colombique, parce que l'acide tantalique qui l'accompagne est toujours en petite quantité et parce qu'aucune des méthodes proposées pour la séparation des deux acides ne m'a fourni de résultats satisfaisants.

lourd de ceux que j'ai pu détacher était aplati et pesait environ $1^{gr},5$. Je n'ai pu m'en procurer une quantité suffisante pour une analyse quantitative exacte. La densité, prise sur $0^{gr},6$, a fourni le nombre très-faible 5,15. L'analyse, faite sur $0^{gr},5$ a donné :

Acide colombique............	79,61
Oxyde ferreux................	14,14
Oxyde manganeux............	4,61
Perte au feu.................	0,50
	98,86

Samarskite.

Plusieurs échantillons de cette espèce rare existaient dans diverses collections, depuis un certain nombre d'années ; mais c'est seulement en 1873 que les recherches de Joseph Wilcox, de Philadelphie, et du Rév. J. Grier Ralston, de Norristown, ont fait connaître sa véritable localité et les détails de son gisement. On la trouve dans la mine de mica Wiseman, près la rivière North-Toe, comté Mitchel, Caroline du Nord. Elle a été découverte, pendant l'exploitation du mica, dans une sorte de poche d'où M. Ralston avait pu en faire extraire près de 400 kilogrammes en 1875. Depuis cette époque, on n'en a obtenu qu'une petite quantité; mais, selon toute probabilité, elle se représentera de nouveau en plus ou moins grande abondance.

Elle est engagée dans une roche cristalline qu'on peut appeler un granite à *grands traits* et dont les minéraux constituants, se présentant en larges masses, permettent la séparation facile de beaux blocs de mica. La Samarskite est généralement en relation intime avec le feldspath qui, au moins sur tous les échantillons que j'ai vus, est plus ou

moins désagrégé. Elle paraît donc concentrée près de la surface, et ne s'est jamais trouvée jusqu'ici dans le granite inaltéré.

Dans les premiers temps de la découverte de ce minéral, on doutait s'il fallait le rapporter à la Samarskite, parce qu'on n'en avait pas trouvé de cristaux et que les analyses partielles qui en avaient été faites ne s'accordaient pas entre elles. Mais ce désaccord provient du mélange de la substance avec plusieurs autres, parmi lesquelles j'en ai séparé trois, dont deux nouvelles.

En brisant un échantillon compacte, d'apparence uniforme, mais d'une densité = 5,221, beaucoup trop faible pour appartenir à la Samarskite, je m'aperçus qu'il était mélangé d'euxénite brune. Les portions de Samarskite les plus pures sont d'un noir de jayet intense, et elles offrent une large cassure conchoïdale, parfaite et unie, avec un éclat vitreux. Elles sont excessivement fragiles et se brisent, comme l'obsidienne, en fragments à bords tranchants.

La dureté est de 5,5 à 6, assez difficile à établir exactement, à cause de la grande fragilité du minéral.

La densité = 5,72.

La forme cristalline, rarement observable, a été étudiée et décrite par M. Edward S. Dana [1].

Composition.—En 1852, M. Sterry Hunt a examiné un petit fragment pesant moins d'un gramme, d'une Samarskite indiquée comme venant du comté de Rutherford; plus tard, Miss Ellen H. Swallow a donné une très-bonne analyse d'un échantillon du comté Mitchel; enfin on en trouve une autre, du professeur Allen, p. 340 du *Text Book of Mineralogy de Dana* (mars 1877).

---

[1] *American Journal of Science and Arts*, p. 201; mars 1876.

Les numéros 1, 2, 3 se rapportent à mon analyse, à celle de miss Swallow et à celle du professeur Allen :

	1.	2.	3.
Acide colombique	55,13	54,96	37,20
Acide tantalique	»		18,60
Acides tungstique et stannique	0,31	0,16	0,08
Yttria	14,49	12,84	14,45
Oxydes du cérium (¹)	4,24	5,17	4,25
Oxyde d'uranium	10,96	9,91	12,46
Oxyde manganeux	1,53	0,91	0,75
Oxyde ferreux	11,74	14,02	10,90
Magnésie	trace	» Ca	0,55
Perte au feu	0,72	0,52	1,12
Résidu insoluble d'oxyde de cérium	»	1,25	»
	99,12	99,74	100,36

H. Rose, en décrivant la Samarskite de Miask, a cité une analyse de Finkener et Stephans qui diffère des précédentes par la présence de 4 pour 100 de zircone et de 6 pour 100 de thorine. Je n'ai pu encore vérifier les résultats annoncés par Finkener et Stephans; des essais incomplets m'ont seulement permis de constater quelques différences entre les oxydes terreux de la Samarskite de Miask et ceux de la Samarskite de la Caroline du Nord, qui restent à déterminer exactement.

Euxénite.

En examinant des fragments de Samarskite entourés de feldspath décomposé, j'ai trouvé un minéral d'une couleur

(¹) J'ai rapporté aux oxydes du cérium des oxydes sur la nature et les proportions relatives desquels je ne suis pas fixé et que j'examine en ce moment.

brunâtre, dont la poussière est beaucoup plus claire que celle de la Samarskite. Certains échantillons sont même d'un brun pâle, avec une poussière d'un gris cendré. Les écailles minces sont translucides; la cassure est subconchoïdale, mais souvent irrégulière, avec un éclat résinoïde.

Aucun cristal n'ayant été observé, on n'a pu s'assurer si la substance avait la même forme que l'euxénite; mais tous ses caractères physiques et chimiques sont ceux de cette espèce.

La densité, prise sur des fragments provenant de différents échantillons, a été trouvée égale à 4,593; 4,620; 4,642.

Une analyse a fourni :

Acide colombique	54,12
Acides tungstique et stannique	0,21
Oxydes de l'yttrium et du cérium	24,10
Chaux	5,53
Oxyde d'uranium	9,53
Oxyde manganeux	0,08
Oxyde ferreux	0,31
Eau	5,70
	99,58

L'acide colombique, fondu avec du bisulfate et avec du carbonate de potasse, n'a présenté aucune trace d'acide titanique.

Il est à peine besoin de faire remarquer que les propriétés que je viens de décrire appartiennent bien à l'euxénite, et qu'elles se rapprochent beaucoup de celles de la variété de Tromöe, analysée par Strecker, si ce n'est que ce chimiste a regardé comme acide titanique plus de 16 pour 100 des acides métalliques. L'euxénite de la Ca-

roline représente donc un type de colombate d'yttria, d'urane et de chaux, plus pur que ceux qui ont été analysés jusqu'ici, et contenant très-peu d'oxyde de fer.

Hatchettolite, nouveau colombate.

Mon attention fut appelée par M. Ralston sur quelques cristaux octaèdres qu'il avait séparés du feldspath désagrégé paraissant en relation avec la Samarskite de la Caroline du Nord. Il avait envoyé deux ou trois de ces cristaux à M. Edward S. Dana, et ce minéralogiste, après les avoir provisoirement rapportés au pyrochlore, avait pensé qu'ils pourraient être du microlite, à cause de leur forte densité ([1]). Dans le but d'établir les caractères de ce minéral, j'examinai les échantillons qui me furent fournis par M. Ralston, ainsi qu'un cristal que j'avais trouvé dans la gangue de mes fragments de Samarskite.

Le résultat de mon examen fut d'établir une nouvelle espèce de la série des pyrochlores, à laquelle j'ai donné le nom de *Hatchettolite,* en l'honneur de l'inventeur du columbium. Les cristaux que j'ai eus entre les mains, ainsi que ceux de M. S. Dana, sont des octaèdres réguliers avec les faces du cube et du trapézoèdre a^2.

Pas de clivage appréciable. Dureté = 5 environ, peut-être un peu au-dessus. Densité = 4,851 (petit cristal pur); 4,785 (petits fragments extraits d'un gros cristal en partie pénétré de mica); 4,794 d'après le professeur Brush.

J'ai trouvé pour la densité d'un beau cristal de pyrochlore 4,25. Celle du microlite, d'après Shepard et Hayes, est de 5,484.

Couleur brun jaunâtre, avec une opalescence grisâtre.

([1]) *American Journal of Science and Arts*, p. 204; mars 1876.

Devenant opaque et d'un jaune verdâtre, après calcination au rouge. Éclat résineux. Cassure subconchoïdale.

Des fragments de $\frac{1}{2}$ à 2 millimètres de diamètre, triés soigneusement à la loupe, pour éviter tout mélange, m'ont donné dans trois analyses :

Acide colombique	66,01	67,86	67,25
Acides tungstique et stannique	0,75	0,60	0,91
Oxyde d'uranium	15,20	15,63	16,01
Chaux	7,72	7,09	7,11
Yttria et oxyde de cérium	2,00	0,86	0,64
Oxyde ferreux	2,08	2,51	2,12
Potasse	0,50	1,21	indéterm.
Eau (perte au feu)	5,16	4,42	5,02
Plomb	trace	»	»
	99,42	100,18	99,06

Comme on le voit, c'est surtout la prédominance de l'oxyde d'uranium qui distingue la Hatchettolite du pyrochlore, dont la variété de Miask, représentant sans doute le type le plus pur de l'espèce, ne contient pas trace de cet oxyde, d'après Wöhler, et dont les cristaux d'autres localités n'en renferment qu'une faible proportion.

Rogersite, nouveau colombate.

J'ai trouvé, sur un certain nombre d'échantillons de Samarskite et surtout d'euxénite, une croûte blanche, plus ou moins adhérente, qui, à la loupe, offre une structure mamelonnée, quelquefois perlée, et qui se détache en petits fragments, à l'aide d'une pointe aiguë.

Je l'ai nommée *Rogersite*, en l'honneur du doyen des géologues américains, W. B. Rogers, dont les importants travaux géologiques sont connus depuis longtemps.

On n'a encore découvert qu'une très-petite quantité de

ce minéral dont le plus bel échantillon, grand comme la main et offrant à sa surface 4 ou 5 grammes de matière parfaitement pure, appartient à M. Ralston.

La dureté est d'environ 3,5. La densité = 3,313.

Deux analyses approximatives, faites sur une faible quantité de petits fragments soigneusement triés, m'ont donné :

Acide colombique...........	18,10	20,21
Yttria, etc..................	60,12	indéterm.
Eau...	17,41	16,34

Par suite d'un accident, on n'a pu doser l'yttria dans la seconde analyse. La première accuse aussi une perte d'un peu plus de 4 pour 100.

La Rogersite, qui provient évidemment de la décomposition de la Samarskite et de l'euxénite, est intéressante, parce qu'elle est le premier colombate connu qui renferme une si forte proportion d'eau.

Fergusonite.

Il y a deux ans, M. W. E. Knowlton, de Boston, me fit voir un minéral brun foncé, à cassure parfaitement conchoïdale et remarquablement éclatante, qu'il avait trouvé dans les carrières de granite de Rockport, mais dont la nature n'avait pas été déterminée.

On l'a rencontré dans le voisinage de deux dykes de trapp recoupant le granite, et engagé dans des masses de feldspath, où il est associé à la cyrtolite (*malacon*), dont il pénètre quelquefois les cristaux.

Il possède un éclat résineux ; une dureté = 6; une densité = 5,681. La râclure est d'un brun clair, la poudre d'un gris cendré. Les petits fragments chauffés au rouge offrent un phénomène d'incandescence très-prononcé et deviennent d'un jaune verdâtre.

Après un quart-d'heure de calcination, la poudre perd 1,50 pour 100 de son poids.

J'ai trouvé pour la composition du minéral :

Acide colombique.................	48,75
Yttria...........................	46,01
Oxydes du cérium.................	4,23
Oxydes de fer et d'uranium........	0,25
Eau (perte au feu)...............	1,65
	100,89

Ces nombres correspondent à la composition de la Fergusonite du Groënland.

En résumé, les minéraux qui viennent d'être décrits peuvent être considérés, sous le rapport chimique, de la manière suivante :

La colombite est un simple colombate de fer et de manganèse.

Le microlite, dont la composition est encore peu connue, paraît être un colombate de chaux. Le pyrochlore est un colombate de chaux et des oxydes du cérium. De nouvelles observations sont nécessaires pour savoir si c'est ou si ce n'est pas un colombate neutre.

La Hatchettolite est probablement un colombate neutre d'oxyde d'urane et de chaux.

La Samarskite est un colombate basique de fer, d'urane et d'yttria.

L'yttrotantale et l'euxénite sont des colombates basiques d'yttria et d'urane, le premier, anhydre quand il est pur, le second, hydraté.

La Fergusonite est un hydrocolombate basique d'yttria, et la Rogersite un hydrocolombate d'yttria plus basique.

Dans un autre travail, j'indiquerai quels sont les oxydes terreux associés à l'yttria des minéraux de la Caroline du Nord.

RELATION ENTRE LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET CAPILLAIRES D'UNE SURFACE DE MERCURE EN CONTACT AVEC DIFFÉRENTS LIQUIDES;

PAR M. G. LIPPMANN.

---

1. Lorsque du mercure se trouve en contact avec de l'eau pure ou avec une dissolution aqueuse, il suffit d'ajouter à cette dissolution certains corps en petite quantité pour faire varier considérablement deux des propriétés physiques de la surface du contact : la différence électrique et la constante capillaire [1]. Les expériences que je vais décrire ont montré que, quelle que soit la nature des substances chimiques employées, les variations simultanées des propriétés physiques de la surface restent soumises à une loi très-simple, que l'on peut exprimer comme il suit : Pour chaque valeur de la différence électrique à la surface mercurielle, il y a une valeur de la constante capillaire et une seule, valeur *indépendante de la composition chimique* du liquide. En d'autres termes, *si deux combinaisons différentes présentent la même différence électrique, elles présentent aussi la même constante capillaire.* Comme dans mon premier travail, je désigne par *différence électrique* et par *constante capillaire* deux

---

(1) La polarisation électrique de la surface de mercure, dans un liquide de composition chimique invariable, produit des phénomènes analogues. (Voir *Annales de Chimie et de Physique;* août 1875.)

nombres déterminables par l'expérience : l'un est la différence des potentiels électriques de l'eau et du mercure, l'autre est le coefficient numérique de la formule de Laplace.

2. Parmi les substances qui, même à très-faible dose, altèrent considérablement les propriétés physiques de la surface mercurielle, on peut citer en première ligne les hydracides ou les sels alcalins correspondants en présence de l'acide sulfurique étendu ([1]). La dépression capillaire du mercure dans un tube qui contient de l'acide sulfurique étendu augmente par l'addition d'une trace d'acide chlorhydrique ou de sel marin; une goutte large de mercure se contracte par l'action de l'acide chlorhydrique. Cet effet se produit instantanément; il indique un accroissement de la constante capillaire. On peut encore disposer l'expérience autrement; sur une large goutte de mercure sec on verse une large goutte d'eau acidulée. Si le mercure vient d'être filtré dans un entonnoir en papier, et s'il a été reçu dans une soucoupe bien propre, ou mieux encore tapissée de papier à filtre, la goutte d'acide s'étale d'elle-même sur une grande partie de la surface de mercure. On ajoute alors un très-petit cristal de sel marin. Aussitôt la goutte acide se contracte, et de plate qu'elle était devient convexe; puis le grain de sel se met à tournoyer à l'intérieur de cette goutte en y décrivant de nombreux festons. Cette danse très-vive du grain de sel dure pendant un temps plus ou moins long, une demi-minute par exemple, suivant la grandeur de la goutte liquide. L'explication en est

([1]) L'eau acidulée et contenant, par exemple, $\frac{1}{6}$ en volume d'acide sulfurique est bien préférable à l'eau pure pour toutes les expériences de capillarité. L'eau acidulée mouille le verre et fournit un angle de raccordement égal à zéro ; l'eau pure ne mouille le verre le plus propre que pendant un temps très-court, d'où une grave complication.

analogue à celles des tourbillons de Gerboin ([1]). Aux environs du grain de sel la constante capillaire de la surface de mercure varie d'un point à un autre, parce que la teneur du liquide en acide chlorhydrique ou en chlorure de sodium est elle-même variable d'un point à un autre; la surface de mercure est, par suite ([2]), animée de vitesses tangentielles qui sont partout normales aux lignes d'égale tension superficielle; le mouvement se communique par frottement du mercure à l'eau et de l'eau au grain de sel. Le phénomène de la danse du grain de sel peut donc faire prévoir deux faits qu'une expérience plus directe a confirmés: 1° il suffit d'une quantité très-petite d'acide chlorhydrique (ou de chlorure de sodium en présence d'un acide), pour produire un grand accroissement de la constante capillaire; 2° cet accroissement varie avec la teneur du liquide en acide chlorhydrique.

L'hyposulfite de soude, dans l'eau pure ou acidulée ([3]), se comporte comme les hydracides. L'addition au mercure d'une petite quantité de zinc ou de potassium produit encore le même effet. L'acide chromique, le bichromate et le permanganate de potasse en présence de l'acide sulfurique produisent sur la surface du mercure un effet analogue, mais de sens contraire; l'addition de ces corps diminue la constante capillaire. M. Paalzow ([4]) a signalé les mouvements que l'on obtient en jetant un cristal de bichromate de potasse dans de l'eau acidulée au voisinage d'un globule de mercure; le même physicien a signalé la contraction de la surface produite par l'hyposulfite de soude; mais ces effets ont été attribués par M. Paal-

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, août 1875.

([2]) *Ibid.*

([3]) On sait que l'hyposulfite de soude se décompose en présence des acides avec dépôt de soufre; mais cette réaction ne se produit qu'au bout de quelque temps.

([4]) PAALZOW, *Annales de Poggendorff*, t. CIV, p. 419; 1858.

zow à la facilité plus ou moins grande avec laquelle l'eau mouille une surface de mercure oxydée par l'acide chromique ou désoxydée par l'hyposulfite de soude. D'autres observations [1] analogues, faites par Runge, Sérullas, Davy, Gore, remontent jusqu'à 1826.

3. Les corps qui agissent fortement sur la constante capillaire agissent également sur la différence électrique. Pour s'en assurer il suffit d'employer la disposition suivante : deux vases de verre placés côte à côte contiennent chacun une masse de mercure recouverte d'eau acidulée par l'acide sulfurique ; un tube fin, plein de liquide, met en communication les deux masses d'eau acidulée, tandis que les deux masses de mercure sont reliées aux deux pôles d'un électromètre capillaire par l'intermédiaire de fils de platine qui ne touchent pas le liquide aqueux. A cause de la disposition symétrique de l'appareil, l'index de l'électromètre reste au zéro, ou du moins très-près du zéro. Si l'on ajoute alors, dans le vase qui communique avec le tube de l'électromètre, une goutte d'acide chlorhydrique ou un petit cristal d'un chlorure, bromure, etc., alcalin, l'index de l'électromètre est instantanément chassé hors du champ et ne peut être ramené que par une pression qui peut atteindre 15 ou 20 centimètres de mercure. Les hydracides et l'hyposulfite de soude agissent de la même manière. Ces corps rendent le mercure plus négatif par rapport au liquide : c'est dans ce sens qu'agirait une polarisation par l'hydrogène. L'acide chromique, le bichro-

---

(1) Runge, *Annales de Poggendorff*, t. VIII, p. 107 (1826) ; t. XV, p. 95 ; t. XVI, p. 304 ; t. XVII, p. 472. — Sérullas, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXIV, p 192 (1827). — Davy, *Philosophical Transactions*, t. XV, p. 135, et *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXIII, p. 315 (1826). — Gore, *Philosophical Magazine* [4], t, XIX, p. 149 (1860) ; t. XXII, p. 555 ; t. XXIV, p. 401 et 403. — Stokes, *Philosophical Magazine*, t. XXIV, p. 404.

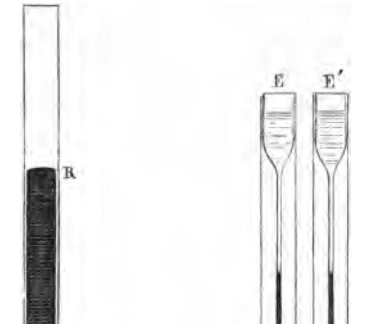
mate et le permanganate de potasse, en présence de l'acide sulfurique, ont une action non moins marquée, mais de sens contraire à celle des hydracides et de l'hyposulfite de soude. Le chlore, le brome et l'iode ont été essayés à l'état de dissolution aqueuse; ces corps attaquent facilement le mercure. Mais le chlore n'a aucune action électrique marquée, quoiqu'il ne tarde pas à ternir la surface du mercure. Le brome et l'iode attaquent facilement le mercure. Ces corps ont en même temps une action électromotrice considérable et de même sens que celle des hydracides. On se serait plutôt attendu à les voir agir de la même manière que l'acide chromique. La force électromotrice due à la présence du brome et de l'iode met plusieurs minutes à se développer, tandis que l'action électromotrice d'un hydracide se montre instantanément; peut-être l'action électromotrice du brome et de l'iode est-elle due à des traces d'hydracides, qui seraient produites lentement par ces corps en présence de l'eau et du mercure. En ajoutant à une liqueur qui contient déjà de l'iode une goutte d'acide sulfureux dissous, on obtient, comme on devait s'y attendre, une action électrique forte et instantanée, due à la production d'acide iodhydrique. L'acide sulfureux et l'acide carbonique n'ont aucune propriété électromotrice marquée, bien qu'ils soient, comme les hydracides, des acides gazeux, et que l'acide sulfureux possède, dans beaucoup de cas, des propriétés réductrices.

4. L'action que certaines substances exercent sur les propriétés électriques et capillaires d'une surface de mercure étant ainsi constatée, il restait à trouver la loi qui relie les variations simultanées de ces propriétés. Grâce à sa simplicité, cette loi a pu être établie par l'expérience sans qu'il fût nécessaire d'exécuter des mesures numériques.

Deux appareils ont été successivement employés. Le

premier est représenté dans la *fig.* 1. Il se compose de deux tubes de verre capillaires T, T′, de même diamètre intérieur et de même hauteur, disposés verticalement l'un près de l'autre; ces tubes communiquent par leurs extrémités inférieures avec un même réservoir de mercure; à leur partie supérieure ils s'évasent de manière à former deux entonnoirs E, E′, destinés à recevoir les liquides en

Fig. 1.



expérience. Si l'on met d'abord en E et E′ un même liquide, par exemple de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique, le mercure s'élève dans les deux tubes T, T′ à la même hauteur; car, les tubes étant égaux et les liquides en contact étant les mêmes, la dépression capillaire est la même en T et T′. On mélange au liquide de l'un des tubes une petite quantité d'acide chlorhydrique; on constate alors que la dépression du mercure devient plus grande dans ce tube que dans l'autre.

On met alors les entonnoirs E, E′ en communication électrique l'un avec l'autre au moyen d'un tube fin, d'un fil de verre creux deux fois recourbé et rempli d'eau aci-

dulée. Aussitôt on voit les deux ménisques se déplacer et venir se placer à la même hauteur.

La communication électrique établie par l'intermédiaire du tube fin a eu pour effet d'égaliser les potentiels électriques des liquides contenus en E, E′ et, par suite, de rendre les différences électriques en T, T′ égales entre elles. Or on a vu les dépressions capillaires devenir égales. L'égalité des différences électriques entraîne donc l'égalité des constantes capillaires, bien que les liquides ne soient pas les mêmes dans les deux tubes : c'est précisément la loi énoncée plus haut.

Au lieu d'acide chlorhydrique qui augmente la dépression, on peut employer de l'acide chromique qui la diminue; ou bien on peut ajouter de l'acide chlorhydrique dans l'un des tubes, de l'acide chromique dans l'autre: l'inégalité ainsi produite est plus grande, et il n'en est que plus frappant de voir l'égalité de niveau s'établir dès qu'on met une communication électrique entre E et E′.

Lorsqu'on enlève cette communication électrique, l'inégalité des niveaux du mercure en T et T′ ne tarde pas à se reproduire. Le tube fin qui réunit les entonnoirs E, E′ est parcouru par un courant de courte durée qui développe deux surfaces du mercure en T, T′ des forces électromotrices de polarisation de sens contraire; c'est ainsi qu'a lieu l'égalisation des différences électriques des deux ménisques. Aussi observe-t-on que les deux ménisques ne parcourent pas toujours la même fraction de l'intervalle qui les sépare; la surface qui se polarise le plus facilement est celle qui parcourt la plus grande partie de cet intervalle.

L'expérience réussit avec d'autres combinaisons de liquides que celles qui viennent d'être prises pour exemple; on peut remplacer l'eau acidulée par une dissolution aqueuse de chlorhydrate d'ammoniaque ou de sulfate de zinc, l'acide chlorhydrique par de l'hyposulfite de soude.

Enfin, au lieu d'introduire une substance active dans le liquide qui baigne le mercure, on peut introduire un peu de zinc dans le mercure de l'un des tubes T, T'. La loi se vérifie pour ce cas comme pour les cas précédents.

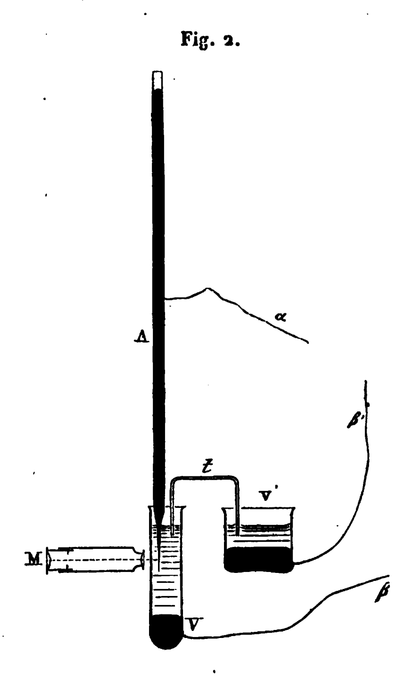
Il est nécessaire de s'assurer avant l'expérience que les deux colonnes de mercure sont bien mobiles dans les tubes T, T', que ces colonnes s'arrêtent au même niveau quand on a mis le même liquide en E et en E'; qu'aucune bulle d'air ne les interrompt, qu'aucune poussière n'obstrue partiellement les tubes; enfin, si l'on fait usage d'acide chromique, il faut employer ce corps en le diluant assez pour qu'il n'attaque pas visiblement la surface du mercure.

Le tube fin de communication, que l'on introduit entre les entonnoirs E, E', a pour objet de mettre au contact les liquides qui y sont contenus; ce contact ramène les deux liquides au même potentiel électrique; dès lors les différences électriques des deux ménisques deviennent égales, ce qui est précisément l'effet que l'on veut produire. Si les liquides contenus en E, E' sont de même nature, sauf l'addition à l'un d'entre eux d'une faible quantité d'acide chlorhydrique ou d'une autre substance qui agisse fortement sur la surface du mercure, ces liquides prennent le même potentiel électrique lorsqu'on les met en contact; mais, si l'on met en E, E' des liquides très-hétérogènes, par exemple de l'acide sulfurique pur et étendu d'un côté, de l'acide chlorhydrique pur et étendu de l'autre, le contact de ces liquides hétérogènes fait naître entre eux une différence de potentiel finie; et, dans ce cas, on constate que la différence des niveaux du mercure en T et T' change de signe au lieu de s'annuler simplement : ce n'est pas la loi, c'est la méthode qui se trouve en défaut dans ce cas particulier.

5. Cette loi a été vérifiée, avec une très-grande précision, au moyen d'un second appareil représenté par la *fig.* 2.

Un tube de verre vertical A, ouvert aux deux bouts, est effilé en pointe fine à son extrémité inférieure; ce tube contient une colonne de mercure d'environ 40 centimètres de hauteur, laquelle est soutenue par la pression capillaire du ménisque de mercure qui se forme dans la pointe fine; cette pointe elle-même plonge dans un liquide contenu

Fig. 2.



dans le vase de verre V. Cet appareil est destiné à montrer que, si l'on maintient constante la valeur de la différence électrique du ménisque, la position de ce ménisque et par suite sa constante capillaire restent également invariables, quelle que soit la nature des liquides qu'on fait arriver au contact du ménisque.

Pour maintenir constante la différence électrique du ménisque, j'ai employé la disposition suivante :

Un large vase V' contenant du mercure et un liquide

aqueux, tel que de l'acide sulfurique étendu, est placé à côté du vase V. Le mercure du tube A et le mercure du vase V′ sont mis en communication par l'intermédiaire des fils de platine α et β'; en même temps le liquide du vase V est amené au contact de l'eau acidulée du vase V′ au moyen du tube fin t; dès lors la différence électrique du ménisque dans la pointe fine est égale à la différence électrique de la surface du mercure en V′. Ce ménisque prend une position d'équilibre stable, position que l'on note au moyen du microscope M à réticule et à fort grossissement, installé à poste fixe à portée du ménisque.

Les communications étant ainsi établies, on amène au contact du ménisque de l'acide chlorhydrique, de l'acide chromique ou toute autre substance active; on constate alors que la position du ménisque ne change pas, tant que les communications électriques subsistent. Donc, pour une valeur donnée de la différence électrique, la constante capillaire du ménisque a une valeur déterminée, indépendante de la composition des liquides avec lesquels on le met en contact.

Chaque fois que l'on a changé la composition du liquide en V, il faut encore, bien entendu, chasser le petit index de liquide qui est resté dans la pointe capillaire. A cet effet on comprime, pendant un instant, l'air au-dessus de la colonne A, de manière à chasser cet index de liquide et même un peu de mercure.

L'appareil permet de faire une contre-épreuve : au fond du vase V on a versé une couche de mercure; à l'aide de fils de platine α et β, on peut mettre cette couche de mercure en communication avec la colonne de mercure A. Le ménisque prend alors la différence électrique qui a lieu à la surface du mercure en V, et qui par conséquent varie avec la nature du liquide en V. Si, par exemple, on a introduit en V de l'acide chlorhydrique, dès que les fils α et β sont en contact, le mercure est vivement refoulé hors du champ et de bas en haut.

Si l'on rétablit le contact entre α et β', le ménisque revient exactement à sa première position d'équilibre. L'expérience peut être recommencée indéfiniment.

Afin de simplifier le dessin, on n'a pas représenté dans la *fig.* 2 divers détails que le lecteur se représentera facilement : les supports qui soutiennent les différentes parties de l'appareil; deux godets de mercure destinés à assurer le contact du fil α tantôt avec β, tantôt avec β'; un robinet de verre placé au bas du vase V et destiné à faciliter le remplacement du liquide que contient ce vase. Enfin, au lieu d'être réunis par un simple tube t, les vases V, V' communiquent à la fois, au moyen de deux tubes de la même forme, avec un vase intermédiaire plein de liquide et placé un peu plus bas que les vases V, V'; on évite ainsi l'arrivée d'un liquide étranger dans l'un des vases V, V'.

6. Les changements de température n'agissent pas autrement que les changements de composition chimique. Les communications électriques avec le vase V' étant établies, la température du vase V fut portée, au moyen d'une lampe à alcool, jusqu'à environ 90 degrés C.; la position d'équilibre du ménisque resta invariable. Ainsi, quand la température varie, la constante capillaire continue à ne dépendre que de la force électromotrice. Dans cette expérience le vase V contenait de l'acide sulfurique étendu (1 volume d'acide concentré pour 5 volumes d'eau).

7. Ainsi l'expérience montre que la constante capillaire de la surface de mercure dépend uniquement de la différence électrique; les agents chimiques ou autres qui font varier la constante capillaire n'agissent qu'autant qu'ils font varier la différence électrique.

On sait de quelle manière les effets de ces divers agents s'ajoutent pour constituer la différence électrique à un moment quelconque. Lorsque le mercure est en contact

avec un liquide donné, le système présente une différence électrique déterminée x_0, qui dépend uniquement de la composition chimique du liquide. A cette valeur, déterminée et permanente, peut s'ajouter une variation passagère p, due au passage d'un courant électrique ; p constitue ce qu'on appelle la *force électromotrice* de polarisation. Nous disons que cette variation est passagère, parce que la polarisation se dissipe avec le temps par une sorte de déperdition spontanée, comme le fait la charge d'un condensateur ; l'effet de cette déperdition est de ramener la différence électrique à la valeur x_0 : on ne peut maintenir la somme x_0+p constante qu'au moyen de communications électriques appropriées, comme celles que nous avons employées. Quand on change la composition chimique du liquide, on change par suite la valeur du terme permanent x_0 qui prend une valeur x_1 ; la différence électrique à un moment quelconque est dès lors égale à x_1+p, p étant, comme précédemment, une des valeurs de la force électromotrice de polarisation. Un changement de température agit comme le passage d'un courant. Cela posé, on voit quelle conclusion on doit tirer des expériences que nous avons décrites : la constante capillaire d'une surface de mercure dépend uniquement de la valeur de la différence électrique qui a lieu à cette surface : quelle que soit la valeur individuelle des termes additifs dont cette quantité se compose, c'est leur somme seule qui intervient. En d'autres termes, la composition chimique des liquides n'agit sur la constante capillaire qu'autant qu'elle agit sur la différence électrique ; la différence électrique est la seule grandeur dont dépende la constante capillaire.

MÉMOIRE SUR LA PRÉPARATION ET LA COMPOSITION DE L'ÉMÉTINE;

PAR MM. JULES LEFORT ET FRÉDÉRIC WURTZ.

Il y a quelques années, l'examen chimique d'une nouvelle variété d'ipécacuanha, introduite depuis peu dans le commerce de la droguerie médicinale, a conduit l'un de nous [1] à entreprendre quelques expériences sur la préparation et la composition élémentaire de l'émétine. Mais, l'année dernière, M. Glénard, tout en constatant l'intérêt de ces recherches, a signalé, dans un Mémoire très-important, certains faits qui ne concordaient pas avec les résultats que nous avions obtenus [2].

Supposant que ces discordances pourraient avoir pour origine l'état de pureté de l'émétine, et, d'autre part, M. Glénard ayant annoncé qu'il se proposait de poursuivre ce sujet, il nous a semblé que, dans l'intérêt de la question, le moment était venu d'indiquer le nouveau procédé que nous avons imaginé pour préparer l'émétine dans un état absolu de pureté, puis le résultat de nos analyses, afin d'établir la composition élémentaire de cette base organique.

Et d'abord, si l'on en juge par la composition des végétaux en général, des quinquinas par exemple, qui appartiennent à la même famille botanique que les ipécacuanhas, tout donne à supposer que l'émétine n'est pas l'unique alcaloïde que contiennent les diverses variétés de ces racines. Tel paraît être aussi l'avis de M. Glénard; mais, comme ce savant s'est en quelque sorte réservé la solution de ce

---

(1) JULES LEFORT, *Examen comparatif des ipécacuanhas du Brésil et de la Nouvelle-Grenade ou de Carthagène* (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. IX, p. 167 et 241; 1869).

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VIII, p. 233; 1876.

problème, nous n'avons pas cru devoir nous y arrêter, malgré les conditions exceptionnellement favorables dans lesquelles nous nous trouvions, grâce à l'obligeance de M. Dorvault, directeur de la Pharmacie Centrale de France.

Préparation de l'émétine.

M. Glénard a découvert que l'emploi successif de la chaux et de l'éther sulfurique isolait toute l'émétine renfermée dans la poudre ou l'extrait d'ipécacuanha. Cette méthode, qui semble se généraliser pour l'extraction des bases organiques, est, en effet, parfaitement applicable à l'ipécacuanha. Après la volatilisation de l'éther, on obtient un produit à peine coloré, surtout si l'on s'est servi, comme nous l'avons constaté, de racine d'ipécacuanha de la Nouvelle-Grenade, qui contient moins de matière résineuse brune que la racine d'ipécacuanha du Brésil. Mais alors on se demande si, dans cet état, l'alcaloïde est un produit chimiquement pur. Ne peut-il pas être souillé par une ou même plusieurs bases organiques, également solubles dans l'éther, et cependant un peu différentes de l'émétine? C'est ce que les premières recherches de M. Glénard font assez pressentir.

Dans le but d'éviter cet écueil, et surtout pour rendre industrielle la préparation de l'émétine, dans le cas où cette substance viendrait à être utilisée dans la thérapeutique, nous nous sommes arrêtés, après des expériences comparatives, au mode opératoire suivant :

500 grammes d'extrait alcoolique d'ipécacuanha (1) sont dissous à chaud dans $\frac{1}{2}$ litre d'eau.

(1) A la Pharmacie Centrale de France, l'extrait d'ipécacuanha est préparé par un procédé un peu différent de celui du *Codex*.

Le nouveau *Codex* prescrit d'épuiser l'ipécacuanha par de l'alcool, de distiller la liqueur alcoolique et de concentrer le résidu jusqu'à consistance d'extrait. Mais le produit ainsi obtenu renferme une notable pro-

D'autre part, on fait une solution de nitrate de potasse ou de soude dans de l'eau saturée à chaud.

Lorsque les liqueurs sont refroidies, on verse la solution de nitrate dans celle de l'extrait jusqu'à cessation de précipité, et l'on abandonne le mélange à lui-même pendant vingt-quatre heures.

Le dépôt abondant qui se forme acquiert bientôt la consistance poisseuse; il est brun noirâtre et consiste en nitrate d'émétine imprégné de matière colorante. Le liquide qui le surnage contient la plus grande partie de la substance brune propre à l'extrait d'ipécacuanha. Il renferme encore, à l'état de sel minéral, l'acide ipécacuanhique qui était uni dans l'origine à l'émétine, et dont Willigk a fait connaître la composition et les propriétés.

Le nitrate d'émétine n'étant soluble que dans 100 fois son poids d'eau, on le lave à trois ou quatre reprises différentes avec une petite quantité d'eau froide, et, après cette opération, il se trouve dépouillé de la plus grande partie des matières étrangères qu'il contenait: son poids est de 200 grammes environ, c'est-à-dire à peu près la moitié de l'extrait employé.

Le précipité est dissous à chaud dans un peu d'alcool et la solution est versée dans un lait épais de chaux contenant 200 grammes de chaux délitée. On expose ensuite le mélange au bain-marie en l'agitant de temps à autre, afin de faciliter la décomposition du nitrate d'émétine par l'oxyde

---

portion de substance pectineuse (pectate de chaux?), insoluble dans l'eau, et dont le poids est parfois supérieur à celui de la matière extractive proprement dite. La quantité d'extrait est, comme on voit, augmentée au détriment de son activité, et partant de sa richesse en émétine.

A la Pharmacie Centrale, on reprend par de l'eau distillée le résidu de la distillation alcoolique, on filtre pour séparer les parties insolubles et l'on concentre ensuite la liqueur en consistance d'extrait. C'est sans doute parce que les auteurs n'avaient pas éliminé ce pectate qu'ils ont indiqué un rendement en extrait supérieur à celui que donne réellement la racine d'ipécacuanha.

terreux, et, lorsqu'il est complétement sec, on le réduit en poudre que l'on place dans un flacon contenant de l'éther sulfurique.

Après quelques heures, en agitant le flacon, l'émétine mise ainsi en liberté se dissout dans l'éther qu'elle colore en jaune clair; on épuise la poudre par deux ou même trois nouvelles additions d'éther et les solutions réunies sont distillées dans un appareil *ad hoc.*

Le résidu de la cornue est sous la forme d'un sirop plus ou moins épais, jaune brunâtre, que l'on traite par de l'eau acidulée par l'acide sulfurique. La petite portion de résine qui avait été entraînée par le nitrate d'émétine, et qui avait été ensuite dissoute par l'éther, parce qu'elle avait échappé à la combinaison avec la chaux, se précipite et la solution filtrée renferme toute l'émétine à l'état de sulfate.

Ce sel traité ensuite par l'ammoniaque faible laisse déposer l'alcaloïde sous la forme d'un précipité blanc jaunâtre, volumineux, qui est ensuite lavé et séché à une basse température.

Si l'on n'opérait que sur une petite quantité à la fois, il y aurait avantage à redissoudre l'émétine dans l'éther sulfurique et à placer la solution dans le vide. A la fin de cette dessiccation, la matière se gonfle considérablement et devient spongieuse. Par ce moyen l'émétine est encore plus pure que si on la sèche à l'air et à chaud : des expériences nous ont montré, en effet, que cette substance, même chauffée au bain-marie, entre en fusion et se colore d'autant plus que son exposition à l'air et à la chaleur a été plus prolongée, ce qui nous fait supposer qu'elle s'y modifie d'une manière sensible.

Le procédé que nous venons de décrire avec détail est certainement plus avantageux que tous ceux connus jusqu'à ce jour, parce qu'il permet de séparer tout de suite la totalité de l'émétine à l'état de combinaison définie, peu soluble, et, par cela même, facile déjà à dépouiller de la

plus grande partie des matières complexes propres à la racine d'ipécacuanha. Il n'exige ensuite qu'une petite quantité de chaux pour un poids relativement considérable d'extrait : il est évident que moins le mélange de nitrate d'émétine et de chaux est volumineux, plus la dessiccation est rapide et moins aussi on emploie d'éther sulfurique pour dissoudre l'alcaloïde. Au point de vue d'une fabrication en grand, ces conditions sont capitales.

Tous les chimistes qui se sont occupés de l'examen de l'ipécacuanha ont signalé que l'émétine était incristallisable. Cette observation était juste, parce que cette base organique n'avait jamais été obtenue dans un état absolu de pureté. Nous avons placé dans un flacon fermant hermétiquement de la teinture alcoolique très-concentrée d'émétine pure et, après un certain temps, il s'est déposé sur les parois du vase des cristaux durs, de la grosseur d'un grain de millet à celle d'une petite lentille, formés de fines aiguilles visibles à l'œil nu et rayonnant autour d'un centre commun; nous devons ajouter cependant que ces cristaux sont extrêmement longs à se former.

Composition de l'émétine.

Assurés désormais de posséder de l'émétine d'une pureté parfaite, nous avons cru indispensable d'en faire l'analyse élémentaire, et nous y étions d'autant plus invités qu'il existe des différences considérables dans les résultats obtenus en 1823, par MM. Dumas et Pelletier, et l'année dernière par M. Glénard, comme l'indique le tableau suivant :

	MM. Dumas et Pelletier.	M. Glénard. I.	M. Glénard. II.
Carbone........	64,57	72,43	72,08
Azote..........	4,00	5,28	5,42
Hydrogène......	7,77	8,64	8,59
Oxygène........	22,95	13,65	13,91
	99,29	100,00	100,00

Il est vrai de dire que MM. Dumas et Pelletier ont employé le vide pour sécher l'émétine, tandis que M. Glénard a déshydraté cet alcaloïde en le chauffant à l'air libre dans une étuve maintenue à la température de 110 à 120 degrés. Dans le premier cas, la substance était, après sa dessiccation, sous la forme d'une éponge blanche, excessivement légère; dans le second cas, elle était à l'état de masse brune, fondue et comme vitreuse.

Sachant que l'émétine est susceptible de s'altérer lorsqu'on l'expose à la chaleur et à l'air, nous avons desséché dans le vide la matière dont nous voulons déterminer la somme des éléments constituants, et voici les résultats auxquels nous sommes arrivés :

I.	0gr,5325 ont donné..	1gr,362	CO^2
		0,389	HO
	0,500 ont donné..	0,0288	Az
II.	0,429 ont donné..	1,093	CO^2
		0,316	HO
	0,500 ont donné..	0,0292	Az
III.	0,499 ont donné..	1,263	CO^2
		0,366	HO
	0,500 ont donné..	0,274	Az

Les résultats de ces diverses analyses se représentent ainsi :

	I.	II.	III.
Carbone........	69,79	69,47	69,01
Azote..........	5,76	5,84	5,49
Hydrogène......	8,15	8,18	8,14
Oxygène.......	16,30	16,51	17,36
	100,00	100,00	100,00

Ces nombres sont, comme on peut le voir, assez rapprochés de ceux trouvés par M. Glénard; cependant ils

conduisent à une formule un peu différente, puisqu'ils concordent absolument avec la composition suivante :

$$C^{28}AzH^{20}O^{5}$$

qui donne

	gr
C^{28}..........	69,41
Az..........	5,78
H^{20}..........	8,16
O^{5}..........	16,65
	100,00

Telle doit être, en effet, la composition de l'émétine, au lieu de $C^{30}AzH^{22}O^{4}$ d'après M. Glénard.

Mais un point non moins important restait encore à résoudre.

L'un de nous, se basant sur la capacité de saturation de l'émétine par les acides chlorhydrique et sulfurique pour être transformés en sels neutres, au papier de tournesol, mais opérant, il est vrai, avec un produit moins pur que celui qui fait le sujet de ce Mémoire, avait pensé que la formule de l'alcaloïde de l'ipécacuanha, telle qu'elle avait été déduite des analyses de MM. Dumas et Pelletier, devait être doublée.

M. Glénard ne partage pas cet avis, parce que l'examen qu'il a fait du chlorhydrate d'émétine cristallisée lui a fourni des nombres qui s'accordent mieux avec un sel neutre.

Mais ce chimiste traitant l'émétine par l'acide chlorhydrique en excès, ne peut-on pas supposer *a priori* que le chlorhydrate cristallisé qu'il a analysé est un sel acide?

Telle est la question que nous nous sommes posée, et, pour la résoudre dans un sens ou dans l'autre, nous avons recouru au nitrate d'émétine qui se produit par double décomposition de l'ipécacuanhate d'émétine et du nitrate de potasse.

Ce sel, que nous avons fait connaître le premier, est en effet parfaitement défini, peu soluble dans l'eau et dans l'éther, très-soluble dans l'alcool et, par cela même, très-facile à purifier.

Voici, du reste, comment nous l'avons préparé pour les besoins de ces analyses.

De l'émétine pure, isolée une première fois de son nitrate par la chaux et l'éther sulfurique, a été redissoute dans de l'acide acétique, et la solution a été précipitée à nouveau par le nitrate de potasse. Le nitrate d'émétine qui s'est formé a été lavé avec soin avec de l'eau distillée et dissous dans de l'alcool absolu. La teinture alcoolique, exposée au bain-marie, a fourni un précipité jaunâtre qui a été séché complétement dans le vide.

Son analyse élémentaire nous a donné les résultats suivants :

I.	0gr,6095	ont donné......	1gr,233 CO^2 0,383 HO
	0,25	ont donné......	0,02285 d'azote.
II.	0,785	ont donné......	1,590 CO^2 0,503 HO
	0,25	ont donné.... .	0,02275 d'azote.

La composition en centièmes, calculée d'après ces analyses, se représente ainsi :

C^{28}	55,16	55,23
H^{21}	6,96	7,11
Az^2	9,14	9,10
O^{11}	28,74	28,56
	100,00	100,00

Ce qui donne au nitrate d'émétine la formule

$$C^{28}AzH^{20}O^5 + AzO^5HO;$$

car le calcul exige

	gr
C^{28}..........	55,08
H^{21}	6,88
Az^{2}	9,17
O^{11}	28,87
	100,00

L'analyse du nitrate d'émétine confirme celle de l'émétine pure.

Ces dernières expériences mettent enfin hors de doute que le chlorhydrate de M. Glénard et le nitrate que nous avons analysé sont des sels neutres; en un mot, que l'émétine ne forme pas de sels basiques, du moins dans les conditions où ils ont été observés.

DES VARIATIONS DE LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE

A DIFFÉRENTES ALTITUDES,

CONSTATÉES A L'OBSERVATOIRE DU PUY-DE-DÔME, PENDANT LES BOURRASQUES DE L'HIVER 1877;

PAR M. ALLUARD.

Les deux stations météorologiques de l'Observatoire du Puy-de-Dôme, celle de la plaine, établie à Clermont, et celle de la montagne, placée à la cime du Puy-de-Dôme, sont munies l'une et l'autre d'un baromètre à mercure enregistreur, construit par M. Redier. A côté de chacun d'eux, afin de les contrôler, se trouvent deux baromètres de précision, l'un du système Fortin et l'autre du système adopté par la Société météorologique de France. On peut donc avoir confiance dans les résultats curieux que je vais communiquer.

Pour mieux comparer les observations faites simultané-

ment dans les deux stations, les courbes des pressions barométriques sont reportées sur une même feuille de papier quadrillé. Ordinairement elles sont sensiblement parallèles, ce qui indique que la différence des pressions est à peu près constante, résultat auquel il était naturel de s'attendre; mais ce qui dépasse toute prévision, c'est que pendant les bourrasques qui ont sévi en Auvergne, dans le cours de l'hiver 1877, fréquemment au moment où la pression restait stationnaire ou descendait à Clermont, au sommet du Puy-de-Dôme elle montait, ou inversement.

Ainsi, le 3 janvier, entre 6 heures du soir et minuit, à Clermont, le baromètre se maintient à $719^{mm},5$; au Puy-de-Dôme, il descend de 633,5 à 630,5, c'est-à-dire de 3 millimètres. Le 6 du même mois, entre 9 heures du matin et $1^h 30^m$ du soir, le baromètre tombe à Clermont de $4^{mm},9$, de 725,5 à 720,6, et il monte au Puy-de-Dôme de $1^{mm},7$, de 636 à 637,7; puis, le même jour, pendant qu'il reste à peu près stationnaire à 718 entre 6 heures du soir et minuit à Clermont, il descend au Puy-de-Dôme de 634 à 628,5, c'est-à-dire de $5^{mm},5$.

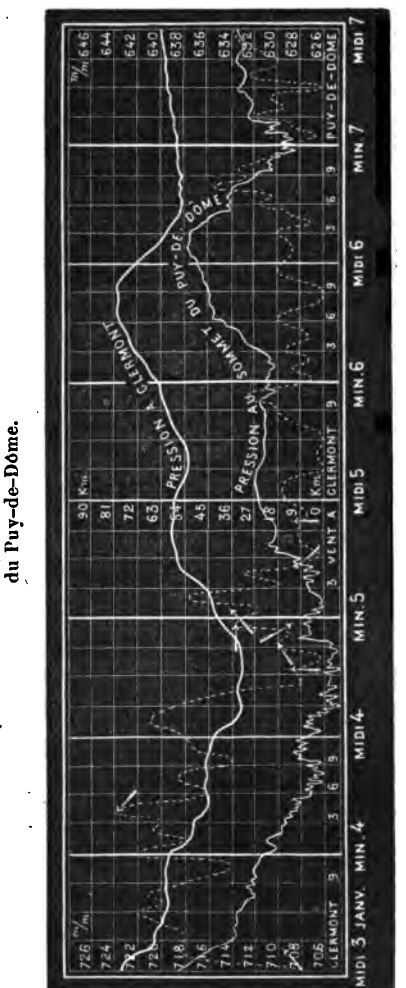
Nous n'indiquons ici que les principales discordances; les tracés graphiques peuvent seuls donner une idée exacte de ces variations de pression, qui s'exercent en sens contraire.

Ce phénomène nous a paru si différent de ce que l'on admet ordinairement, que, avant de le publier, nous avons cru devoir le vérifier. La confirmation n'a pas tardé à se produire.

Dans la bourrasque du 28 au 31 janvier, entre 4 et 8 heures du soir, le 30, le baromètre baisse de 3^{mm}, de 726 à 723, à Clermont, tandis qu'au Puy-de-Dôme il oscille autour de 634, avec un écart de $0^{mm},5$; ensuite il reprend sa marche ascendante, une heure plus tôt qu'à Clermont.

Les bourrasques du 18 au 22 février et du 7 au 9 mars ont donné des résultats semblables.

On peut donc admettre que, quand l'atmosphère est violemment agitée, à de petites distances horizontales et ver-



Variations de la pression atmosphérique du 3 *au* 7 *janvier* 1877, à la station de la Plaine (Clermont = 388m) et à la station de la Montagne (1465m) de l'Observatoire du Puy-de-Dôme.

Nota. — La courbe pointillée donne la vitesse du vent à la station de la Plaine, en kilomètres à l'heure. Les flèches indiquent les changements de direction du vent.

ticales comme celles qui séparent Clermont et le sommet du Puy-de-Dôme, la pression reste stationnaire ou aug-

mente en un point, pendant qu'elle diminue en un autre, ou *vice versa*.

Comment expliquer ces discordances si singulières? Faut-il supposer que, quand un cyclone traverse notre pays, d'autres petits cyclones, placés à l'intérieur du premier, restent à diverses hauteurs, sans atteindre le sol? Ou bien est-ce un phénomène local, tenant au relief de la chaîne des dômes et aux positions relatives des deux stations de l'Observatoire du Puy-de-Dôme? Bien des éléments nous manquent pour discuter sérieusement ce phénomène : il nous semble prudent d'ajourner toute hypothèse.

Par suite des difficultés provenant de la violence des vents à la cime du Puy-de-Dôme, l'anémomètre enregistreur qui doit y être installé n'est pas encore posé. Il le sera prochainement. Comme un semblable appareil est déjà établi à la station de la Plaine, les observations qui seront faites simultanément sur la direction et la vitesse du vent en haut et en bas, au moment de ces variations si curieuses de pression, apporteront, à n'en pas douter, des renseignements qui éclaireront cette question encore obscure aujourd'hui.

Quelle qu'en soit la solution, le phénomène intéressant que nous signalons à l'Académie met en évidence la nécessité d'étudier l'atmosphère couche par couche. C'est l'un des buts que nous nous sommes proposé d'atteindre, en fondant l'Observatoire météorologique du Puy-de-Dôme.

REMARQUES SUR LA PRÉSENCE DE LA BENZINE DANS LE GAZ DE L'ÉCLAIRAGE;

PAR M. BERTHELOT.

1. Le pouvoir éclairant du gaz parisien paraît dû, en majeure partie, à la présence de la vapeur de benzine, les autres carbures condensés s'y trouvant en proportion beaucoup plus faible : telle est la conclusion à laquelle je suis arrivé, dans des recherches présentées l'an dernier à l'Académie (voir *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. X, p. 169). Cette conclusion n'est applicable en toute rigueur que pour un gaz d'éclairage préparé avec des houilles à benzine et sous l'influence d'une température rouge, très-élevée et longtemps prolongée : dernières conditions qui tendent à ramener tous les mélanges de carbures d'hydrogène à certains états d'équilibre, déterminés par leurs actions réciproques. Les gaz tirés des boghead, des schistes, des résines, ou du cannel-coal, par une simple distillation opérée vers le rouge sombre, ont une composition différente, tant en raison de la richesse plus grande en hydrogène des matières premières, que de la dissociation moins avancée des carbures pyrogénés.

Il m'a paru utile de contrôler mes premiers résultats par de nouvelles analyses.

2. C'est au moyen de l'acide nitrique fumant que je suis parvenu à démontrer l'existence prépondérante de la benzine dans le gaz d'éclairage, soit 3 centièmes environ en volume dans les échantillons que j'ai étudiés. L'emploi qualitatif de ce réactif est déjà décisif; car il produit de la nitrobenzine, composé très-caractéristique.

8 à 10 centimètres cubes de gaz d'éclairage suffisent à

la rigueur pour préparer l'aniline et son dérivé bleu, comme je l'ai vérifié.

L'emploi quantitatif de l'acide nitrique fumant est plus délicat. En effet, cet agent est susceptible d'attaquer peu à peu non-seulement la benzine, mais aussi la plupart des autres carbures d'hydrogène, avec formation d'acide oxalique et d'autres substances, signalés par divers observateurs. Ce qui en rend cependant l'emploi possible et légitime dans l'analyse, c'est cette double circonstance : d'une part que les carbures les plus altérables (propylène, allylène, etc.) n'existent qu'à l'état de traces dans le gaz parisien; et, d'autre part, que l'éthylène (qui n'y est guère plus abondant d'ailleurs) n'est pas attaqué d'une manière sensible par l'acide nitrique fumant, dans les conditions de courte durée, de basse température et de dilution aqueuse progressive où j'opère, et où la benzine est au contraire absorbée. En raison de ces faits, on peut analyser le gaz d'éclairage à $\frac{1}{200}$ près, par les procédés rappelés ici.

On trouvera le détail des manipulations à la page 291. J'ajouterai seulement que la pratique prolongée de ces analyses m'a conduit à préférer, pour le transvasement des gaz traités par l'acide nitrique, l'artifice qui consiste à ouvrir sous un large entonnoir le flacon renfermant ces gaz. (*Voir* le Mémoire cité plus haut, p. 172.)

3. J'ai contrôlé ces résultats en brûlant les gaz dans l'eudiomètre, avant et après l'action de l'acide nitrique. Voici quelques-unes des vérifications:

(I). Hydrogène $= 89^{vol},5$; oxygène $= 60,5$.

On fait détoner : diminution totale $= 134^{vol},0$; ce qui répond à

$$H = 89,3 ;\quad Az = 0,2.$$

(II). $H = 134^{vol},5$; on y ajoute quelques gouttes de benzine pure; ce qui porte le volume à 143,0. On sépare par transvasement le gaz de l'excès de liquide, et l'on y

ajoute de l'hydrogène, jusqu'à porter le volume total à $212^{vol},5$; ce qui fait en centièmes :

$$H = 95,8;\quad C^{12}H^{6} = 4,0;\quad Az = 0,2.$$

(III). On brûle ce mélange dans l'eudiomètre. L'analyse indique :

$$H = 95,7;\quad C^{12}H^{6} = 4,1;\quad Az = 0,2.$$

(IV). Ce mélange est introduit, sur l'eau, dans un petit flacon qui en renferme $13^{cc},85$; on le traite par 1 centimètre cube d'acide nitrique fumant (densité = 1,46) [1], en observant les précautions décrites dans mon Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. X, p. 172). Au bout d'une demi-minute d'agitation, on transvase le gaz dans un tube gradué, et on le traite par la potasse. Il reste $13^{cc},3$; ce qui fait pour 100 volumes :

$$C^{12}H^{6} \text{ absorbée} = 4,0 \text{ (gaz humide) ou } 4,1 \text{ (gaz sec).}$$

(V). Comme contrôle, ce résidu transporté sur le mercure a été brûlé dans l'eudiomètre. On a obtenu

$$H = 99,0;\quad C^{12}H^{6} \text{ ou } C^{12}H^{5}AzO^{4} = 0,2;\quad Az = 0,8$$

(ce dernier introduit en partie pendant les opérations). Les résultats pourraient aussi être interprétés, sans erreur bien sensible, en admettant 1,2 d'oxyde de carbone formé dans la réaction. En somme, l'acide a absorbé en totalité, ou sensiblement, la benzine, sans agir sur l'hydrogène.

(VI). On mélange l'hydrogène et l'éthylène, dans les rapports

$$H = 93,8;\quad C^{4}H^{4} = 6,0;\quad Az = 0,2.$$

---

[1] L'acide pesant 1,36 n'absorbe pas nettement la benzine dans ces conditions, vers la température de 10 à 12 degrés. L'acide fumant employé ne doit renfermer que des proportions d'acide nitreux nulles ou très-faibles.

(VII). On traite $138^{vol},5$ de ce mélange par l'acide nitrique fumant. Le volume se réduit à 138,0; on transporte ce résidu sur le mercure et on le brûle dans l'eudiomètre, ce qui fournit

$$H = 93,6; \quad C^4H^4 = 5,9; \quad Az = 0,5.$$

L'éthylène n'a donc été absorbé que dans une proportion négligeable.

(VIII). On traite $138^{vol},5$ d'éthylène pur par l'acide nitrique fumant, dans les mêmes conditions. Dans deux essais, on a trouvé le volume réduit à 132 et 131, c'est-à-dire une absorption de 5 centièmes, soit les deux tiers environ du volume de l'acide nitrique employé, soit encore un vingtième du volume total de l'éthylène. Cette faible absorption est-elle due à une action dissolvante proprement dite, ou à un commencement d'attaque? C'est ce que je ne saurais décider. En tout cas, on est autorisé à admettre, d'après les essais (VII) et (VIII), que la réaction lente produite par l'acide, dans les conditions désignées, est à peu près proportionnelle à la richesse des mélanges gazeux en éthylène, surtout quand cette richesse est minime; c'est-à-dire que le procédé est applicable sans erreur sensible à un mélange renfermant seulement quelques centièmes d'éthylène.

(IX). Pour achever de le démontrer, on a préparé le mélange

$$H = 91,3; \quad C^4H^4 = 5,1; \quad C^{12}H^6 = 3,4; \quad Az = 0,2$$

(X). $138^{vol},5$ de ce mélange ont été traités par l'acide nitrique fumant; le volume final a été réduit à 133,5; soit

$$C^{12}H^6 \text{ absorbée} = 3,6 \text{ centièmes.}$$

(XI). On a transporté ce résidu sur le mercure et on l'a

fait détoner. L'analyse a donné

$$H = 94,1; \quad C^4H^4 = 5,4; \quad Az = 0,5,$$

au lieu de

$$H = 94,5; \quad C^4H^4 = 5,3; \quad Az = 0,3.$$

(XII). L'action du brome sur l'eau a fourni

$$C^4H^4 \text{ absorbé} = 5,5;$$

ce qui concorde.

(XIII). On a fait encore quelques essais sur le propylène et sur l'acétylène. Ces gaz, pris dans l'état de pureté, sont trop solubles dans l'eau pour permettre des mesures exactes. Ils sont aussi plus altérables que l'éthylène par l'acide nitrique fumant. Cependant, quand ils existent dans un mélange à la dose de quelques millièmes seulement, on les retrouve presque intacts après un traitement par l'acide nitrique fumant, dans les conditions où j'opère. C'est ce qu'il est facile de vérifier, par exemple, pour l'acétylène contenu dans le gaz d'éclairage.

4. Avant d'appliquer ces résultats à l'analyse du gaz d'éclairage, je crois nécessaire de dire quelques mots de la réaction de l'acide sulfurique sur la vapeur de benzine, point sur lequel je dois faire une rectification, bien que la réaction en question n'ait joué aucun rôle dans mes analyses effectives. J'avais pensé d'abord que la vapeur de benzine n'était pas attaquée par l'acide sulfurique concentré, trompé par ces deux observations, à savoir, que la réaction des deux corps à froid ne donne pas lieu à une proportion sensible d'acide benzino-sulfurique; et, d'autre part, que les gaz renfermant de la benzine, après avoir été agités avec l'acide sulfurique pendant un temps très-long, retiennent encore une dose appréciable de cette vapeur. Quelques remarques m'ayant été adressées à cet égard, j'ai reconnu en effet que la vapeur de la benzine contenue dans un autre gaz est absorbée peu à

peu par l'acide sulfurique monohydraté. Au bout de dix minutes, l'absorption est très-sensible, quoique, après une heure et demie d'agitation, il reste encore près d'un demi-centième de benzine (en volume). Ce réactif ne saurait donc être employé dans des expériences précises, pour séparer la vapeur de benzine des autres carbures gazeux.

5. J'ai fait divers essais pour y substituer un acide plus dilué. Les acides SO^4H et $SO^4H + \frac{1}{2}HO$ absorbent l'un et l'autre la vapeur de benzine, et le gaz éthylène également, sous l'influence d'une très-longue agitation.

Mais cette absorption n'a plus lieu, même au bout de quarante-huit minutes d'agitation violente, si l'on opère avec l'acide bihydraté

$$SO^4H + HO \text{ (densité} = 1,781 \text{ à } 14^\circ\text{)},$$

ainsi qu'il résulte des chiffres que voici.

(XIV). L'hydrogène mêlé de benzine, dont j'ai donné plus haut l'analyse (III), a été agité pendant quarante-huit minutes avec l'acide bihydraté $SO^4H + HO$, puis brûlé dans l'eudiomètre; il a fourni

$$H = 95,7; \quad C^{12}H^6 = 4,0; \quad Az = 0,3;$$

ce qui est sensiblement la composition primitive.

L'éthylène résiste également dans les mêmes conditions, 2 ou 3 centièmes seulement du gaz pur se trouvant absorbés.

Au contraire, le propylène est absorbé complétement par le même acide $SO^4H + HO$, au bout de trois minutes d'agitation énergique.

L'acétylène l'est aussi, mais au bout de vingt-cinq minutes seulement.

Un acide plus étendu, tel que $SO^4H + 2HO$, absorbe lentement le propylène, plus lentement encore l'acétylène, tandis qu'il agit immédiatement sur la vapeur d'éther.

On voit par là que l'acide bihydraté $SO^4H + HO$ peut

être employé pour séparer le propylène et les carbures analogues, lorsqu'ils sont mêlés avec l'éthylène et la vapeur de benzine. Au contraire, la séparation des deux derniers carbures l'un de l'autre réclame l'emploi de l'acide nitrique fumant.

6. En raison de ces observations la marche analytique que j'avais proposée (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. X, p. 190) ne peut être conservée que pour les gaz exempts de vapeur de benzine.

Mais on peut opérer l'analyse par une voie analogue, en remplaçant au début l'acide sulfurique bouilli par l'acide bihydraté. A cet effet :

1° Le mélange gazeux (préparé pour l'analyse comme il est dit dans le Mémoire, p. 189) est traité sur le mercure par un vingtième de son volume d'acide sulfurique hydraté ; ce qui absorbe, après deux ou trois minutes d'agitation, le *propylène* et les *carbures analogues* plus condensés ; et, après vingt-cinq minutes d'agitation, l'*acétylène ;* sans agir notablement sur l'éthylène ou sur la vapeur de benzine.

2° On reprend le résidu et on le traite par l'acide nitrique fumant, avec les précautions prescrites : ce qui absorbe la vapeur de *benzine* et des carbures analogues, sans agir notablement sur l'éthylène.

3° On reprend le gaz résidu, on le transporte sur le mercure, on le dessèche (par le chlorure du calcium fondu ou l'hydrate de potasse), et on le traite cette fois par l'acide sulfurique bouilli, en agitant le mélange dans un flacon pendant trois quarts d'heure : ce qui absorbe l'*éthylène*.

On pourrait aussi traiter ce gaz résidu sur l'eau par le brome.

4° Vient alors l'emploi du chlorure cuivreux pour absorber l'*oxyde de carbone*.

Les contrôles de ces divers absorbants sont les mêmes

que dans le Mémoire, spécialement l'analyse par combustion, avant et après l'action de chaque dissolvant. Fournissons une nouvelle application de cette méthode de contrôle.

7. Dans ce but, je vais établir que la portion du gaz d'éclairage parisien absorbable par l'acide nitrique fumant offre une composition voisine de celle de la benzine. On parvient à cette démonstration en suivant la méthode générale que j'ai proposée en 1857, laquelle consiste à comparer les équations eudiométriques avant et après l'action d'un dissolvant [1].

Voici les résultats observés :

(XV).	Gaz d'éclairage parisien, recueilli vers 2 heures de l'après-midi, et lavé à la potasse.........	vol 100,0
	Après combustion par l'oxygène, acide carbonique.	57,5
	Diminution totale du volume................	216,0
(XVI).	Le même gaz cède à l'acide nitrique fumant (benzine supposée)........................	2,9
(XVII).	Le résidu............................	97,1
	Après combustion dans l'eudiomètre, acide carbonique............................	41,8
	Diminution totale........................	190,0
	D'où il suit que le gaz absorbé par l'acide nitrique, soit............................	2,9
	A fourni : acide carbonique 57,5 — 41,8.......	15,7
	La diminution totale correspondante étant 216,0 — 190,0......................	26,0

Les rapports entre le volume du gaz absorbé par l'acide nitrique, le volume de l'acide carbonique correspondant et la diminution totale, sont 1 : 5,4 : 8,9.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 62; 1857.

Tandis que l'équation

$$C^{12}H^{6} + O^{30} = 6C^{2}O^{4} + 3H^{2}O^{2}$$

indique les rapports 1 : 6 : 8,5.

La concordance, sans être absolue, est aussi approchée qu'on peut l'espérer dans des essais de cette nature.

8. Les données quantitatives et qualitatives s'accordent donc pour faire regarder la portion éclairante du gaz parisien, dans les échantillons que j'ai analysés, comme constituée, en majeure partie, par la vapeur de benzine. Observons d'ailleurs qu'une dose d'éthylène et même d'acétylène, équivalente en carbone, soit 9 centièmes, ne produirait pas un effet lumineux équivalent, le pouvoir éclairant d'une flamme paraissant dû, non-seulement au rapport numérique du carbone à l'hydrogène, seul invoqué dans l'ancienne théorie de Davy, mais aussi à la condensation de ces éléments contenus dans l'unité de volume, donnée que M. Frankland fait intervenir avec raison. La nature même des substances combustibles joue un rôle important, attendu que les combinaisons très-stables et capables de subsister quelques instants, même aux plus hautes températures développées dans l'intérieur de la flamme, telles que la benzine, interviennent d'une manière spéciale dans la composition de la lumière émise pendant la combustion.

SUR L'EMPLOI DU BROME DANS L'ANALYSE DES GAZ;

PAR M. BERTHELOT.

Voici quelques nouveaux détails relatifs à l'emploi du brome dans l'analyse quantitative des gaz pyrogénés. A l'origine (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI,

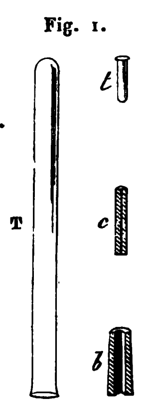
p. 67, 1857), j'employais un petit flacon bouché à l'émeri, rempli avec le gaz à analyser, ce dernier étant mesuré à l'avance et privé d'acide carbonique; dans ce flacon j'introduisais sous l'eau le brome contenu dans un très-petit tube : on ferme le flacon, on agite, puis on débouche pour laisser rentrer l'eau; on absorbe la vapeur de brome par la potasse; puis on transvase le résidu dans un tube gradué et on le mesure de nouveau.

Depuis une dizaine d'années, j'ai modifié ce mode de procéder, de façon à supprimer le transvasement et les variations brusques de pression, susceptibles de déterminer le dégagement rapide des gaz dissous dans l'eau.

J'opère maintenant de la façon suivante :

1° Je prends un tube gradué, T, de 15 à 20 centimètres

Fig. 1.



cubes, divisé en dixièmes de centimètre cube. Je prépare un bouchon de liége, susceptible de fermer exactement le tube gradué; je perce ce bouchon *b*, suivant son axe, et j'y adapte un fragment de tube capillaire, *c*, suffisamment épais (*fig.* 1), rasé au niveau du bouchon, dans la portion extérieure au tube gradué, mais dépassant de quelques millimètres la portion du bouchon intérieure audit tube gradué.

2° Cela fait, on mesure sur l'eau le gaz contenu dans le tube gradué, en ayant soin de ne pas remplir ce dernier au delà des deux tiers de sa capacité, afin d'éviter que l'accroissement ultérieur de volume dû à la tension de la vapeur du brome ne puisse déterminer quelque perte.

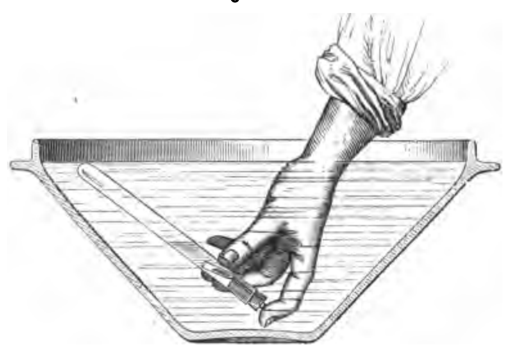
3° On remplit d'autre part un petit tube fermé par un bout (*fig.* 1, *t*) avec du brome; ce tube jauge un tiers à un demi-centimètre cube. Pour prévenir l'action irritante du brome sur les yeux et les fosses nasales de l'opérateur, on a versé d'avance, et en dehors du laboratoire, 5 à 6 centimètres cubes de ce liquide dans un petit verre à pied renfermant de l'eau, de façon à placer le brome sous une couche d'eau qui en prévient l'évaporation au contact de l'air. Ce verre est lui-même immergé dans une grande terrine, pleine d'eau et destinée à servir de cuve à gaz pour toutes les manipulations. On remplit d'eau le petit tube *t*, et on le plonge de la main gauche sous l'eau de la cuve, son orifice étant tenu en haut, tandis que de la main droite on tient le verre à brome; on appuie le bec du verre sur l'orifice du petit tube; on verse ainsi le brome dans le petit tube, sous une couche d'eau, et sans être exposé à ses vapeurs. On remplit alors le petit tube à moitié environ de brome, on dépose le petit verre au fond de la terrine, on reprend le tube à brome de la main droite.

4° Le tube gradué, T, sans son bouchon, mais renfermant déjà le gaz à analyser, est saisi de la main gauche. Ce tube gradué tenu verticalement, on y glisse de la main gauche le petit tube à brome, *t*, que l'on soutient avec l'index de la même main. Pendant ce temps, le bouchon de liége *b*, muni de son tube capillaire *c*, flotte sur l'eau de la terrine; on le saisit à son tour de la main droite, on vérifie si le tube capillaire, *c*, est bien exactement rempli d'eau, puis on glisse le bouchon sous le tube gradué, de façon à le substituer à l'index qui soutenait le tube

à brome; on enfonce enfin et l'on fixe solidement ce bouchon.

5° Il ne reste plus qu'à incliner le tube gradué et à l'agiter doucement, de façon à mettre le brome en contact avec le gaz. La vapeur se mêle au gaz et la réaction a lieu. Pendant toutes ces manipulations, l'index de la main droite est placé sur l'orifice du tube capillaire qui traverse le bouchon (*fig.* 2). On cesse de temps à autre l'agitation


Fig. 2.



et l'on débouche le tube capillaire en abaissant le doigt, afin de permettre à l'eau de rentrer dans le tube gradué, s'il y a diminution de pression du gaz par suite de l'absorption; ou d'en sortir, si la tension de la vapeur de brome détermine un accroissement de volume supérieur à l'absorption.

6° Au bout de deux ou trois minutes, le gaz étant rempli de vapeur de brome, on débouche le tube gradué en en plaçant l'orifice au-dessus d'un petit verre à pied placé dans la terrine, de façon à recueillir le brome liquide excédant et le petit tube qui le contenait précédemment. On glisse ensuite dans le tube gradué une pastille de potasse; on replace soit le bouchon, soit le doigt, de façon à boucher le tube gradué, et l'on agite jusqu'à disparition de la vapeur de brome.

7° Il ne reste plus qu'à mesurer le gaz résidu.

Les conditions de cette manipulation, que j'ai cru utile de décrire avec quelque minutie, sont faciles à réaliser. Sans empêcher absolument les échanges gazeux entre l'atmosphère du tube et l'eau, ils les restreignent autant que possible, attendu que le volume d'eau en contact avec le gaz est minime et les variations de pression faibles; dès lors les dégagements des gaz dissous n'ont pas lieu avec ébullition, comme dans le cas où la pression change brusquement dans un espace absolument clos; mais les échanges ont lieu seulement par diffusion, au contact du liquide et du gaz superposé. Enfin les proportions relatives des volumes liquides et gazeux sont telles que ces échanges ne sauraient introduire dans le gaz analysé plus d'un deux-centièmes d'air au maximum, et cela en dissolvant un volume des autres gaz à peu près équivalent : compensation qui n'altère pas sensiblement le rapport entre le volume absorbé par le brome et le volume total (1). Elle le modifie

(1) Voici, pour préciser les idées, quelques exemples relatifs au calcul rigoureux de ces échanges, supposés poussés jusqu'à leur limite :

Soient 102^{div} de gaz renfermant

$$\text{Éthylène} = 2,0; \quad C^2H^4 = 33,3; \quad C^2O^2 = 33,3; \quad H^2 = 33,3,$$

la capacité du tube gradué étant 150. Après l'absorption par le brome, l'éthylène aura disparu, et le tube renfermera à peu près 100^{div} de gaz et 50^{div} d'eau. Celle-ci contenait, à 14 degrés, $0^{\text{div}},90$ d'air dissous, dont les deux tiers, soit $0^{\text{div}},60$, se seront dégagés dans le gaz. Mais celui-ci a cédé d'autre part à l'eau, d'après les coefficients de solubilité de M. Bunsen : $0^{\text{div}},04$ de gaz des marais, $0^{\text{div}},21$ d'hydrogène, $0^{\text{div}},27$ d'oxyde de carbone; en tout $0^{\text{div}},52$. Le gaz a donc gagné, pour 100^{div}, $0^{\text{div}},60$ d'air et perdu $0^{\text{div}},52$ de gaz combustible : ce qui fait compensation. Le volume de l'air introduit ne surpasse guère un deux-centièmes.

Soient encore 100^{div} de gaz renfermant

$$\text{Éthylène} = 50; \quad C^2H^4 = 16,7; \quad C^2O^2 = 16,7; \quad H^2 = 16,6.$$

Après l'absorption, le tube renfermera à peu près 50^{div} de gaz et 100^{div} d'eau. Celle-ci aura cédé au gaz $0^{\text{div}},60$ d'air et lui aura emprunté $0^{\text{div}},52$, précisément comme précédemment; l'air introduit n'étant que $\frac{1}{103}$ du gaz primitif, etc.

d'autant moins que les échanges gazeux par diffusion sont assez lents, et que le caractère modéré des agitations, ainsi que la courte durée des contacts, ne permettent pas à ces échanges d'atteindre leur limite.

Quoi qu'il en soit de cette cause d'erreur, inhérente à l'emploi des dissolvants, l'usage de ceux-ci donne toujours des résultats plus assurés qualitativement, et même quantitativement, que la combinaison de trois systèmes d'équations eudiométriques, calculées *a priori* dans l'hypothèse de l'existence de certains gaz dont la nature qualitative elle-même est incertaine. Ce n'est pas que les analyses par combustion doivent être écartées, à mon avis : loin de là ; mais elles ne prennent leur véritable signification que si on les combine avec la méthode des dissolvants, comme je l'ai montré dans la présente Note et comme j'ai proposé de le faire il y a vingt ans [1].

SUR LES TEMPÉRATURES DE COMBUSTION ;

PAR M. BERTHELOT.

1. La température de combustion d'un mélange gazeux est, comme l'on sait [2], l'excès de température qui serait acquis par les produits gazeux de la combustion, s'ils conservaient la totalité de la chaleur dégagée dans la réaction. Q étant cette quantité de chaleur et C la chaleur spécifique en poids des produits, on a

$$t = \frac{Q}{C},$$

[1] *Voir* aussi *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XX, p. 418.

[2] *Voir* DEBRAY, *Leçon sur la production des températures élevées, faite devant la Société chimique* en 1861.

formule qui s'applique également lorsque deux gaz brûlent en proportion équivalente et lorsqu'ils sont mélangés avec des gaz qui ne brûlent pas.

Dans la plupart des cas, comme l'a montré M. H. Sainte-Claire Deville, une portion seulement des gaz combustibles entre en réaction, une autre portion subsistant en présence d'une dose correspondante d'oxygène; parce que la température développée est assez haute pour déterminer la décomposition partielle de la combinaison qui tend à se produire (dissociation). Soient k cette fraction combinée et C_1 la chaleur spécifique moyenne (entre zéro et t) du système, tel qu'il existe au moment de la combustion, on aura, en général,

$$t = k\frac{Q}{C_1}. \tag{1}$$

Q est une constante qui dépend seulement de la température initiale, laquelle est supposée ici égale à zéro; mais t, k, C_1 sont trois variables, liées entre elles par l'équation (1).

2. On peut trouver une seconde relation entre ces variables, en s'appuyant sur les expériences de M. Bunsen (*Annales de Poggendorff*, 1867) : cet illustre savant a eu l'idée de brûler le mélange combustible à volume constant et de mesurer la pression P, développée au moment de la combustion. En effet, en appelant g la condensation théorique, c'est-à-dire le rapport du volume des gaz produits dans une réaction totale au volume des gaz primitifs, pris à la même température, on a la relation

$$P = P_0(1 - k + kg)(1 + \alpha t); \tag{2}$$

soient encore a la chaleur spécifique moyenne, à volume constant, des gaz composants et b celle du composé,

on a

(3) $$C_1 = (1 - k)a + kb,$$

(4) $$t = \frac{kQ}{(1-k)a + kb},$$

(5) $$\frac{P}{P_0} = (1 - k + kg)\left[1 + \frac{\alpha k Q}{(1-k)a + kb}\right].$$

Aux trois inconnues, t, k, C_1, liées par l'équation (1), nous en avons substitué cinq, liées par les trois équations (3), (4), (5); le problème demeure donc indéterminé.

3. M. Bunsen avait pensé le résoudre par deux hypothèses, qui consistent à admettre que la chaleur spécifique des gaz composants a et celle des produits b sont des quantités constantes, indépendantes de la température et de la pression. Dès lors k et t sont donnés par deux équations du deuxième degré.

Le tableau suivant résume les résultats de M. Bunsen, que je demande la permission de transcrire :

	Mélange combustible, en volumes.	$\frac{P}{P_0}$ (expérience).	k (calcul).	t (calcul).
I.	$\frac{2}{3}CO + \frac{1}{3}O$	10,78	0,351	3172°
II.	Id.	10,19	0,319	2893
III.	$\frac{2}{3}CO + \frac{1}{3}O + 0,1079\,O$	9,05	0,314	2558
IV.	Id. $+ 0,6857\,CO$	8,89	0,460	2471
V.	Id. $+ 0,8554\,O$	8,44	0,478	2325
VI.	Id. $+ 1,0861\,O$	7,86	0,490	2117
VII.	Id. $+ 1,2563\,Az$ (air).	7,73	0,515	2084
VIII.	Id. id.	7,35	0,470	1909
IX.	Id. $+ 1,7145\,O$	6,67	0,520	1726
X.	Id. $+ 2,1559\,O$	5,83	0,512	1460
XI.	Id. $+ 3,1629\,CO$	4,79	0,527	1146
XII.	$\frac{2}{3}H + \frac{1}{3}O$	9,97	0,338	2854
XIII.	Id.	9,75	0,336	2833
XIV.	$\frac{2}{3}H + \frac{1}{3}O + 1,2599\,Az$ (air)	7,49	0,547	2024

D'après les nombres de ces expériences, ainsi calculées,

k, c'est-à-dire la fraction réellement combinée, croîtrait de 0,31 à 0,55, à mesure que la présence d'une plus forte proportion de gaz inerte abaisse davantage la température de la combustion; la variation aurait un maximum au voisinage de 2500 degrés. Les écarts d'une expérience à une autre, faite dans les mêmes conditions, s'élèvent à 6 pour 100 sur la pression mesurée; ce qui répond à des écarts d'un dixième sur la fraction combinée et sur la température. M. Bunsen a cru cependant pouvoir en conclure que k restait invariable et égal à un tiers, de 3200 et 2500 degrés; température vers laquelle il s'élèverait subitement à la moitié du gaz explosif, pour conserver de nouveau une valeur constante jusque vers 1150 et au-dessous. Il ne me paraît pas utile de discuter cette question d'une manière plus approfondie, parce que l'hypothèse fondamentale, relative à la constance de la chaleur spécifique de l'acide carbonique, n'est pas exacte.

4. C'est seulement pour les gaz simples voisins de l'état parfait et pour l'oxyde de carbone, composé assimilable aux gaz formés sans condensation, que les expériences de M. Regnault et celles de M. E. Wiedemann autorisent à admettre la constance des chaleurs spécifiques sous pression constante, entre zéro et 200 degrés. Aucune expérience n'a été faite sur la chaleur spécifique des gaz sous volume constant à diverses températures. Si l'on admettait, à titre d'hypothèse que chacun appréciera à son gré, que ces conclusions sont applicables au gaz chlorhydrique, seul composé formé sans condensation dont on puisse déterminer la formation par combustion directe, la chaleur spécifique de ce gaz étant d'ailleurs réputée égale à celle de ses éléments [1], les équations du premier degré

$$t = k\frac{Q}{C} \quad \text{et} \quad P = P_0\left(1 + \alpha k \frac{Q}{C}\right)$$

[1] On sait que cette dernière supposition n'est pas tout à fait exacte, le

permettraient de calculer t et k, c'est-à-dire la dissociation, par des expériences analogues à celles de M. Bunsen.

5. Mais aucune de ces hypothèses, et par suite aucun de ces calculs, ne sont autorisés par l'expérience pour les gaz formés avec condensation, tel que l'acide carbonique et la vapeur d'eau. En fait, la chaleur spécifique de tels gaz varie, et cela fort rapidement, avec la température. En rapportant la chaleur spécifique sous pression constante au poids moléculaire (lequel occupe $22^{l},32$ à zéro et $0^{m},760$), on trouve pour les valeurs moyennes de cette quantité entre zéro et 200 degrés :

Pour $C^2O^4 = 44^{gr} : C = 8,41 + 0,0053t$ [1]

$Az^2O^2 = 44^{gr} : C = 8,96 + 0,0028t$ [2]

C^2S^4 gaz $= 76^{gr} : C = 10,62 + 0,007\,t$ [3]

$AzH^3 = 17^{gr} : C = 8,51 + 0,00265t$ [4]

$C^4H^4 = 28^{gr} : C = 9,42 + 0,0115t$ [5]

La condensation est $\frac{2}{3}$ pour les trois premiers gaz; $\frac{2}{4}$ et $\frac{2}{6}$ pour les deux autres. On ne saurait douter que la vapeur d'eau n'offre des variations analogues.

Les chaleurs spécifiques à volume constant n'ont pas été mesurées à diverses températures; mais on sait que l'on peut en obtenir une valeur approchée pour les gaz qui suivent les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, en regardant la différence des deux chaleurs spécifiques comme équivalente au travail extérieur de dilatation, c'est-à-dire

---

chlore ayant une chaleur spécifique un peu supérieure à celle des autres gaz simples, sous le même volume.

(1) Moyenne de Regnault et de Wiedemann.

(2) *Id.*

(3) Regnault.

(4) Wiedemann.

(5) *Id.*

comme représentée par 1,93. On aurait dès lors la valeur moyenne :

Pour C^2O^4............ $C' = 6,48 + 0,0053t$.

Mais il est plus que douteux que cette valeur soit applicable sous des pressions voisines de 10 atmosphères.

6. Essayons de calculer la température de combustion de l'oxyde de carbone et de l'oxygène, pris à volumes équivalents. D'après ces nouvelles données, et en admettant $Q = 69000$, c'est-à-dire une combinaison totale, on aurait $t = \frac{69000}{8,41 + 0,0053t} = 2900^\circ$ environ, à pression constante; $t' = 3060^\circ$ environ, à volume constant, températures bien plus basses que 7200 et 8300 degrés, auxquelles conduit l'hypothèse des chaleurs spécifiques constantes. En outre, d'après la formule empirique ci-dessus, $C = 24,3$ entre zéro et 3000 degrés, valeur un peu plus que double de la chaleur spécifique des éléments supposés gazeux. Cette relation n'a rien d'impossible d'après les analogies; car elle existe en fait pour les chlorures de phosphore et d'arsenic gazeux, suivant les expériences de M. Regnault. A volume constant, le calcul donne $C' = 22,4$.

Si l'oxyde de carbone brûlait dans l'air, il faudrait tenir compte de la chaleur absorbée par l'azote qui accompagne l'oxygène, quantité facile à calculer, puisque la chaleur spécifique de l'azote est regardée comme constante. La température de combustion sous pression constante serait réduite par là à 2100 degrés environ; sous volume constant, à 2400 degrés. La dissociation abaisse encore ces températures, puisqu'elle équivaut à l'introduction d'une certaine fraction d'oxygène et d'oxyde de carbone, simplement échauffés par la combustion du surplus.

Hâtons-nous d'ajouter que, la formule empirique ci-dessus représentant la chaleur spécifique du gaz carbonique seulement entre zéro et 200 degrés, son extension jusqu'à

3000 degrés ne saurait être regardée que comme une simple hypothèse, destinée à mettre en évidence l'inexactitude des anciennes évaluations.

On peut montrer d'ailleurs que les valeurs qui en sont tirées sont trop fortes pour être applicables à la totalité du gaz combustible. En effet, on en déduit une pression inférieure d'un cinquième environ aux nombres trouvés par M. Bunsen. Mais il suffirait d'admettre une dissociation partielle pour rendre les pressions et les températures compatibles avec les chaleurs spécifiques tirées de la formule.

Les expériences de M. Bunsen ne procurent donc aucune donnée certaine, ni même probable, relativement au degré, à la nature, ou même à l'existence de la dissociation; car il n'est point permis, dans l'état présent de la science, d'en tirer des conclusions déterminées.

7. Cependant ces mesures, supposées exactes, n'en demeurent pas moins très-précieuses, parce qu'elles permettent de calculer, sans faire aucune hypothèse sur les chaleurs spécifiques, *deux limites entre lesquelles la température de combustion est nécessairement comprise.* On admet seulement dans le calcul qui va suivre la généralité des lois de Mariotte et de Gay-Lussac, jusqu'à ces hautes températures.

De l'équation (2) on tire, en effet,

$$t = 273\left(\frac{P}{P_0}\frac{1}{1-k+kg} - 1\right). \qquad (6)$$

Il est clair que la fraction combinée au moment de l'explosion est comprise entre zéro et 1, pour un mélange formé en proportion équivalente; entre zéro et m, pour un mélange renfermant $1 - m$ volumes de gaz inerte. Dès lors, en remplaçant k successivement par zéro et 1, ou par zéro et m, on obtiendra les deux limites cherchées. En voici le tableau :

			$\frac{P}{P_0}$.	t_1.	t_2.
I.	$\frac{2}{3}$CO + $\frac{1}{3}$O	....	10,78	4140	2612
II.	Id.	....	10,19	3900	2537
III.	Id.	+ 0,1079 O.	9,05	3066	2198
IV.	Id.	+ 0,6857 O.	8,89	2760	2154
V.	Id.	+ 0,8554 O.	8,44	2537	2031
VI.	Id.	+ 1,0861 O.	7,86	2280	1875
VII.	Id.	+ 1,2563 Az	7,73	2203	1838
VIII.	Id.	Id.	7,35	2083	1734
IX.	Id.	+ 1,7145 O.	6,67	1875	1548
X.	Id.	+ 2,1559 O.	5,83	1505	1369
XI.	Id.	+ 3,1629 O.	4,79	1150	1034
XII.	$\frac{2}{3}$H + $\frac{1}{3}$O	....	9,97	3809	2449
XIII.	Id.	....	9,75	3718	2389
XIV.	Id.	+ 1,2599 Az	7,49	2126	1715

Ainsi la température de combustion de l'oxyde de carbone par l'oxygène, à volume constant, est comprise entre 4000 et 2600 degrés; par l'air, entre 2200 et 1750 degrés, limites déjà fort resserrées. Celle de l'hydrogène par l'oxygène, entre 3800 et 2400 degrés; par l'air, entre 2100 et 1700 degrés.

Ces derniers nombres pourront sembler un peu faibles si on les rapproche de la fusion du platine, évaluée à 2000 degrés. Mais, dans cette dernière évaluation, la chaleur spécifique du platine a été supposée constante, tandis qu'elle varie avec la température. Si l'on adoptait la loi de variation tirée des mesures de Dulong, le platine devrait fondre vers 1400 degrés; le nombre vrai est probablement intermédiaire ([1]). On sait qu'il est controversé; au delà de la limite des mesures faites avec le thermomètre à air, nulle température n'est connue jusqu'ici avec certitude.

On remarquera que l'écart entre les températures calcu-

([1]) M. Violle a trouvé récemment 1779 degrés.

lées par M. Bunsen, à partir des mélanges qui contiennent leur volume de gaz inerte ou davantage, et la limite qui répondrait à une combinaison totale, ne surpasse pas un dixième ([1]). L'écart s'abaisse à 45 degrés et même à 4 degrés pour les mélanges les plus dilués : tel serait l'intervalle entre une combinaison totale et une combinaison de moitié seulement, intervalle trop voisin des limites d'erreur des expériences pour autoriser une conclusion quelconque, et *a fortiori* l'admission d'une loi simple de rapports numériques discontinus.

Mais, si ces expériences, je le répète, ne procurent aucune donnée certaine ou probable, relativement au degré, à la nature, ou même à l'existence de la dissociation ([2]), je crois cependant avoir montré qu'elles paraissent établir la possibilité de produire des températures réelles voisines de 3000 degrés.

INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LES PHÉNOMÈNES CHIMIQUES;

PAR M. BERTHELOT.

On lit dans un Mémoire de M. Quincke, publié aux *Annales de Poggendorff* (février 1877, p. 119), Mémoire consacré d'ailleurs à une tout autre question :

« L'acide sulfurique étant mis en contact avec le zinc,

([1]) M. Bunsen admet Q = 67300, au lieu de 69000; mais ce changement dans la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone ne modifie pas d'une manière bien sensible les résultats des calculs.

([2]) Le cyanogène brûlé dans l'air à volume constant donne lieu à une exception : en effet, il est facile de prouver, en admettant la pression observée par M. Bunsen ($11^{atm},0$), que le produit n'est pas formé uniquement d'oxyde de carbone, d'oxygène et d'azote, mais qu'il renferme nécessairement de l'acide carbonique; la température de combustion étant comprise d'ailleurs entre 2700 et 2100 degrés.

la pression de l'hydrogène développé était dans les premiers jours de 1 $\frac{1}{2}$ à 10 atmosphères, suivant la nature des appareils; elle s'est élevée en cinq mois jusqu'à 27 et 54 atmosphères; en dix-sept ans, jusqu'à 25 et 126 atmosphères. »

Ces expériences, faites en dehors de toute idée préconçue, prouvent que le dégagement de l'hydrogène n'est pas arrêté par la pression, mais seulement ralenti, la grandeur du ralentissement dépendant des dispositions spéciales des appareils. Elles peuvent être regardées comme une confirmation des expériences et des idées que j'avais émises moi-même à ce sujet, il y a une dizaine d'années (*voir* ce Recueil, 4e série, t. XVIII, p. 95, 1869); bref, ce n'est pas l'affinité chimique qui se trouve modifiée, mais simplement l'étendue et la nature de la surface d'attaque du métal par l'acide, le métal se recouvrant d'une couche gazeuse et adhérente, tandis que l'acide se sature dans son voisinage. Plus on atténue l'influence de cette double cause, plus l'action est rapide; mais, dans tous les cas, lente ou rapide, elle se poursuit peu à peu, tant qu'il reste de l'acide à saturer ou du zinc à dissoudre.

J'ai lieu de croire d'ailleurs que les expériences mêmes qui m'avaient été opposées à l'origine comme contradictoires avec mes propres essais, ayant été poursuivies depuis lors pendant un temps beaucoup plus long, ont donné des résultats concordant avec les miens, c'est-à-dire une attaque du métal par l'acide se prolongeant indéfiniment, en développant une pression d'hydrogène, qui a crû sans autre limite que l'explosion des vases où la réaction chimique s'effectuait.

QUELQUES OBSERVATIONS SUR LE MÉCANISME DES RÉACTIONS CHIMIQUES;

PAR M. BERTHELOT.

---

1. J'ai observé quelques faits nouveaux relatifs à l'oxydation directe des sels haloïdes et des acides sulfureux et arsénieux, faits intéressants pour l'analyse chimique, et surtout pour l'étude des mécanismes généraux qui président aux réactions. En voici le résumé :

2. *Sels haloïdes.* — Les sels haloïdes, légèrement humectés, absorbent l'ozone dès la température ordinaire; le fait est bien connu pour l'iodure de potassium, qui produit ainsi de l'iodate et un peu d'iode libre. J'ai reconnu qu'il en est de même pour le chlorure de potassium, qui produit du chlorate, et pour le bromure, qui produit du bromate, toujours en petite quantité. La théorie thermique de ces réactions mérite de nous arrêter.

En effet, l'absorption de l'oxygène ordinaire par l'iodure de potassium dégage de la chaleur, soit $+44,1$ pour IO^6K; *a fortiori* l'absorption de l'ozone. Au contraire, le changement du chlorure de potassium en chlorate par l'oxygène ordinaire absorberait $-11,0$; celui du bromure en bromate, $-11,1$. C'est donc l'énergie supplémentaire résidant dans l'ozone, soit $+29,6$ pour O^6, quantité supérieure à $11,0$, qui est consommée par la synthèse directe du chlorate et du bromate de potasse.

Une telle différence entre les conditions thermiques de l'oxydation de l'iodure de potassium et celle des deux autres sels haloïdes donne à penser que la première oxydation pourrait être réalisée au moyen de l'oxygène libre, ce corps étant incapable d'ailleurs de se fixer sur le chlorure et le bromure, du moins à des températures inférieures à

celles de leur dissociation. C'est en effet ce que j'ai observé.

L'iodure de potassium pur, desséché avec soin, a été placé dans un tube de verre dur, séché lui-même à l'avance, puis rempli d'oxygène sec; j'ai fermé le tube à la lampe et chauffé le tout vers 400 à 450 degrés, en prenant soin de ne pas fondre le sel : j'ai constaté, après refroidissement, qu'une partie de l'oxygène avait été absorbée, avec production d'iodate de potasse.

Cependant on observe une complication, qui se retrouve dans l'oxydation de l'iodure de potassium par l'ozone, à savoir la mise en liberté d'une certaine dose d'iode; ou plus exactement (avec les corps secs) la formation d'un peu d'iodure de potassium ioduré. En même temps la matière prend une réaction alcaline. Cette dernière réaction, propre à l'ozone aussi bien qu'à l'oxygène ([1]), n'a jamais été interprétée nettement jusqu'ici : elle est d'autant plus certaine dans mon expérience, que j'opère avec des matières sèches, dans des conditions qui impliquent nécessairement la production de la potasse anhydre.

Les relations thermiques qui existent entre les oxydes alcalins et les iodures ne permettent pas d'admettre un déplacement simple et direct de l'iode par l'oxygène, lequel ne pourrait guère avoir lieu qu'avec absorption de chaleur. Mais le résultat peut être interprété, en admettant que la potasse perd une partie de son énergie, c'est-à-dire dégage de la chaleur, en contractant avec l'iodate de potasse une combinaison spéciale, telle que serait un iodate tribasique analogue au phosphate. La réaction réelle serait alors la suivante :

$$4\,KI + O^6 = IO^5, 3\,KO + KI^3.$$

On peut citer à l'appui de l'existence d'un iodate

([1]) M. Houzeau reconnaît l'ozone, par cette mise en liberté de l'alcali.

basique de potasse la circonstance suivante : si à une solution neutre d'iodate de potasse, formée au moyen d'acide iodique pesé et de potasse ajoutée en rapports équivalents, on ajoute une nouvelle dose de potasse, il se produit un certain dégagement de chaleur, faible à la vérité, mais incontestable :

IO^6H ($1^{éq} = 1^{lit}$) + KO ($1^{éq} = 1^{lit}$) à 13 degrés dégage :	+ 14,30	} + 0,22	
IO^6H ($1^{éq} = 1^{lit}$) + 2KO » » »	+ 14,52		
IO^6H ($1^{éq} = 1^{lit}$) + 4KO » » »	+ 14,86		+ 0,56

Je dois dire que je n'ai pas réussi à isoler un iodate basique en évaporant les liqueurs ; probablement parce que l'iodate neutre, sel moins soluble, se dépose d'abord et amène ainsi l'élimination totale de l'acide iodique. La tendance à la formation d'un iodate basique et à celle d'un iodate acide simultanément (celui-ci, IO^6K, IO^6H, facile à obtenir cristallisé, comme on sait) se manifeste encore lorsqu'on dissout dans l'eau de grandes quantités d'iodate de potasse neutre et que l'on évapore à cristallisation. En effet, les premiers cristaux sont plus pauvres en potasse de quelques centièmes que le sel neutre, et ils offrent une réaction acide ; le liquide, concentré de nouveau, dépose de l'iodate neutre. Après cinq ou six dépôts consécutifs, il reste une eau mère fortement alcaline.

On voit que l'acide iodique se rapproche par certains caractères des acides polybasiques, tels que l'acide phosphorique, aptes à former également des sels basiques et des sels acides. Mais je ne veux pas insister davantage : il me suffit d'avoir expliqué une réaction demeurée jusqu'ici obscure, et d'avoir montré que l'iodure de potassium absorbe l'oxygène libre.

Cette propriété explique aussi pourquoi il est si difficile d'obtenir de l'iodure de potassium exempt de toute trace d'alcali et d'iodate. La fusion ignée du sel, loin de le purifier, expose à y introduire de l'oxygène.

On voit encore qu'il se produit vers le rouge sombre, entre l'iodate de potassium, l'iodure de potassium et l'oxygène, un véritable phénomène de dissociation; seulement la réaction paraît se compliquer en raison de la formation de deux composés accessoires : l'iodate basique et l'iodure ioduré, indispensables à l'équilibre entre les deux réactions contraires.

3. *Acide iodique.* — J'ai cherché à étendre ces observations à la formation de l'acide iodique, composé produit avec dégagement de chaleur :

$$I + O^5 = IO^5 \text{ anhydre dégagerait.... } + 23,4.$$

Mais je n'ai observé aucun indice de combinaison directe de l'iode avec l'oxygène ordinaire, les éléments étant secs ou humides, ni à froid, ni à 100 degrés (dix heures de contact), ni vers 500 degrés (en tube scellé), ni en les faisant passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre. On observe seulement la production d'une trace d'iodure, due à l'attaque du verre.

La formation de l'acide iodique n'est pas la seule oxydation exothermique qui ne s'effectue pas directement.

4. *Acide sulfureux.* — Le changement de l'acide sulfureux en acide sulfurique donne lieu à des observations analogues. La production de l'acide sulfurique anhydre

$$SO^2 + O = SO^3 \text{ dégagerait.... } + 17,2.$$

Cependant cette réaction, au moyen des corps secs, n'a pas lieu directement à la température ordinaire; même lorsqu'on maintient les deux gaz en contact à 100 degrés pendant quarante-huit heures, on n'observe aucun indice de combinaison. Mais vient-on à ajouter de l'eau, la réaction s'opère peu à peu et transforme l'acide sulfureux dissous en acide sulfurique étendu. Ce dernier phénomène est

bien connu des chimistes; il répond à un dégagement de chaleur double du précédent :

$$SO^2 \text{ dissous} + HO + O = SO^3, HO \text{ dissous} \ldots\ldots \quad + 32,2.$$

Dans les conditions de l'état naissant la réaction s'opère également, au moins sur une portion de matière. On sait, en effet, que la combustion du soufre échauffé dans l'oxygène sec engendre toujours, en même temps que de l'acide sulfureux, une certaine dose d'acide sulfurique anhydre : ici le travail préliminaire qui détermine la dernière formation représente une sorte d'*entraînement*, produit par la formation initiale de l'acide sulfureux et en vertu du travail moléculaire traduit par un dégagement de chaleur dans cette première formation.

A froid même, lorsque le soufre et l'oxygène secs (ou plutôt l'ozone) s'unissent sous l'influence de l'effluve électrique, il y a également production d'une certaine dose d'acide sulfurique anhydre.

5. *Acide arsénieux.* — L'oxydation de ce corps et son changement en acide arsénique donnent lieu à des remarques de même ordre. A l'état anhydre, ce changement

$$AsO^3 + O^2 = AsO^5 \text{ dégagerait} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad + 32,4;$$

mais il n'a lieu ni à froid, ni en chauffant les deux composants en tube scellé, à 100 degrés et pendant quarante-huit heures, comme je l'ai vérifié.

En présence de l'eau, c'est-à-dire dans l'état dissous, la combinaison dégagerait un peu plus de chaleur, soit $+ 39,2$.

Cependant, à la température ordinaire, elle n'a pas lieu d'une manière appréciable, que l'acide soit dissous dans l'eau pure ou dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique (deux mois de contact). Vient-on à chauffer les liqueurs à 100 degrés, il y a une absorption d'oxygène très-sen-

sible, quoique fort lente. Avec l'acide arsénieux et l'eau pure à 100 degrés, au bout de quarante-huit heures, un seizième de l'oxygène nécessaire pour une oxydation intégrale a été trouvé absorbé. Dans une solution chlorhydrique, après vingt heures à 100 degrés, il y avait un dixième d'oxygène absorbé. Le rôle de l'*échauffement* est ici manifeste.

Celui des *actions de présence* ne l'est pas moins, lorsqu'on introduit une lame de platine, en partie immergée dans la solution arsénieuse (solution chlorhydrique) : cette lame détermine ici, comme dans d'autres cas bien connus, une absorption lente d'oxygène. Au bout de deux mois à froid, l'absorption d'oxygène s'élevait au delà du septième de la quantité possible. Dans un autre essai, elle a atteint le cinquième. A 100 degrés, au bout de vingt heures, l'absorption s'élevait à près d'un équivalent d'oxygène, c'est-à-dire qu'elle avait été fort accélérée par la présence du platine.

Il résulte de ces observations qu'il faut se garder de mettre des lames de platine en contact avec l'acide arsénieux, lorsqu'on veut doser l'ozone dans l'air ou dans tout autre gaz, au moyen de ce réactif.

La présence d'une lame d'argent expose à des erreurs plus considérables encore : car elle donne lieu à des effets complexes, dans lesquels l'argent intervient chimiquement, avec formation d'un chloro-arséniure noirâtre.

Les *actions chimiques prédisposantes* peuvent être manifestées d'une autre manière en rendant alcaline la solution d'acide arsénieux. En effet, la transformation de l'arsénite de soude dissous en arséniate

$$AsO^3, 3KO \text{ dissous} + O^2 = AsO^5, 3KO \text{ dissous, dégage. } +67,3;$$

soit près du double de la chaleur dégagée par l'absorption d'un même poids d'oxygène au moyen de l'acide arsénieux libre. Aussi l'absorption de l'oxygène devient-elle plus ra-

pide à 100 degrés. Après vingt heures à 100 degrés, les $\frac{4}{5}$ de l'arsénite étaient changés en arséniate. A froid, l'absorption de l'oxygène par l'arsénite alcalin s'élevait à peine à un ou deux centièmes au bout de deux mois; mais, en présence d'une lame de platine, elle a atteint les $\frac{4}{5}$ de l'oxygène nécessaire pour une oxydation complète.

L'ACIDE BORIQUE;

MÉTHODES DE RECHERCHES; SON EXISTENCE NORMALE DANS LES EAUX DES MERS MODERNES ET DANS CELLES DES MERS DE TOUS LES AGES. ORIGINE ET POSITION DES PRINCIPAUX HORIZONS SALIFÈRES DES TERRAINS SÉDIMENTAIRES; LEUR RAPPORT AVEC L'ACIDE BORIQUE. CONSÉQUENCES RELATIVES AUX EAUX MINÉRALES SALINES. ORIGINE ET MODE DE FORMATION DE L'ACIDE BORIQUE DANS LES LIEUX OU IL EST INDUSTRIELLEMENT EXPLOITÉ, PARTICULIÈREMENT EN TOSCANE;

Par M. L. DIEULAFAIT.

INTRODUCTION.

L'idée à laquelle j'ai été conduit par mes recherches géologiques, et que je soumets au contrôle de la vérification dans mes recherches chimiques actuelles, est la suivante : Toutes les substances salines existant en amas et en couches dans les terrains sédimentaires ont fait primitivement partie d'une mer normale. D'un autre côté, à toutes les époques, les mers ont eu une composition qui ne s'éloignait pas sensiblement de celle des mers de la période actuelle.

Si ce point de départ est vrai, je dois nécessairement retrouver, dans les eaux des mers modernes, toutes les substances minérales qui ont été signalées ou qui le seront

plus tard dans les dépôts salins des terrains sédimentaires; il y a plus, chaque groupe salin doit occuper, dans les marais salants de la période moderne, exactement la même place relative que dans les dépôts naturels des terrains sédimentaires.

De toutes les substances dont il fallait expliquer l'origine et le mode de formation dans cette hypothèse, l'acide borique était celle qui de beaucoup présente le plus de difficultés.

Depuis que Hœfer et Mascagny ont démontré, il y a un siècle (1776), qu'il existe de l'acide borique dans les *lagoni* de la Toscane, l'origine de cette substance n'a pas cessé d'être l'objet des recherches et des hypothèses des savants; mais, depuis quinze ans, la question de l'origine de l'acide borique s'est imposée d'une manière plus impérieuse qu'elle ne l'eût jamais fait, par la découverte, dans la partie supérieure de l'énorme gisement salin de Stassfurt, d'une combinaison d'acide borique et de magnésie.

Les savants (et ils sont aussi nombreux qu'autorisés) qui se sont occupés du gisement de Stassfurt ont été nécessairement amenés à parler de l'acide borique qui s'y rencontre et de son origine. Tous le rattachent directement aux phénomènes volcaniques; tous partent de ce point que l'acide borique vient des profondeurs du globe, qu'il a traversé les dépôts salins et s'est arrêté seulement à la partie supérieure. Cette conception semble au premier abord assez complexe; mais en réalité, étant donné le point de départ, elle est très-naturelle. On sait parfaitement, en effet, que les fumerolles des lagoni de la Toscane apportent incessamment de l'acide borique. Si cet acide rencontre des bases avec lesquelles il puisse entrer en combinaison, il se fixera. Or, dans le gisement de Stassfurt, la base susceptible d'arrêter l'acide borique est la magnésie; mais cette base n'existe à l'état voulu pour entrer en combinaison avec l'acide borique qu'à la partie

supérieure du gisement, dans la région des sels déliquescents. Du moment où l'on admet que l'acide borique a été amené à Stassfurt par des émanations venant des profondeurs du globe, on comprend qu'il n'a dû s'arrêter que là où on le trouve aujourd'hui.

Nous ne pouvons citer les travaux de tous les savants qui se sont occupés de la question de l'acide borique à Stassfurt, mais l'importance du sujet exige que nous fassions au moins connaître les opinions des deux savants qui, en Allemagne et en France, se sont occupés avec le plus de succès de cette difficile et fondamentale question : ce sont MM. Bischoff et Fuschs. Nous empruntons l'exposition de ces opinions au Mémoire même de M. Fuschs :

« Nous sommes donc naturellement amenés à penser que les phénomènes éruptifs ont joué un grand rôle dans l'origine d'un certain nombre de gisements salins, et à regarder ces derniers, au moins partiellement, comme des produits d'émanations souterraines. Mais la grande difficulté ensuite a limité l'influence des forces éruptives et a montré dans quelle mesure leur action s'est combinée avec celle de la sédimentation.

» Pour le gisement de Stassfurt, Bischoff ne la fait intervenir que pendant la dernière période du dépôt, et la restreint à la production de la stassfurtite et à l'élévation de la température nécessaire pour la déshydratation des sels.

» Nous avons vu les difficultés qui naissent de cette hypothèse, et nous n'hésitons pas à dire que, pour la faire disparaître, il faut donner à l'action éruptive une part bien plus large, et l'étendre à toutes les périodes de la formation du gisement. » (M. Fuschs, *Annales des Mines*, 6e série, t. VIII, p. 44.)

PREMIÈRE PARTIE.

ACIDE BORIQUE DANS LES EAUX DES MERS ACTUELLES ET DANS CELLES DES MERS DES ANCIENS AGES.

CHAPITRE PREMIER.

MÉTHODES DE RECHERCHES EMPLOYÉES.

Avant d'exposer les résultats qui font l'objet principal de la première Partie du Mémoire actuel, il est nécessaire de rappeler les méthodes employées jusqu'ici pour constater la présence de l'acide borique dans un mélange salin, de faire connaître celles que j'ai employées et de préciser la limite inférieure de sensibilité sur laquelle on peut compter d'une manière absolue par l'emploi de ces dernières.

Méthode de la teinture de curcuma. — A l'origine de mes recherches, j'avais beaucoup compté sur cette méthode; mais la longue série d'essais auxquels je me suis livré m'a montré qu'il était absolument impossible de compter sur ce procédé, surtout quand il s'agissait, comme c'était le cas dans les recherches actuelles, d'affirmer la présence du bore dans des dissolutions aussi complexes que le sont les dernières eaux mères des marais salants. En opérant sur deux dissolutions qui ne diffèrent que par la présence dans l'une de petites quantités d'acide borique, et en opérant simultanément avec les deux liquides, on pourra certainement reconnaître sans hésitation des différences de coloration; mais, si l'on opère sur une dissolution saline dont on ne connaît pas la composition, qui peut renfermer ou ne pas renfermer des traces d'acide borique, la méthode doit être absolument rejetée; elle est du reste hors de comparaison, comme sensibilité, avec celles que nous avons employées, comme nous allons le voir plus loin. Disons enfin que, parmi les chimistes les plus autorisés, les uns ont complétement rejeté cette méthode, et les autres n'ont

admis que d'une façon toute conditionnelle les résultats fournis par son emploi.

Méthode de la flamme de l'alcool. — Cette méthode me semble bien préférable à la précédente; malheureusement elle n'est pas d'un emploi régulier, et surtout l'acide borique n'est pas la seule substance qui puisse communiquer à la partie supérieure de la flamme de l'alcool une teinte verte bien définie; en particulier, l'oxyde de cuivre, le thallium, l'acide tellureux, la baryte, l'acide molybdique, l'acide phosphorique sont dans ce cas. Il suffit, en particulier, de rappeler combien les combinaisons du cuivre sont communes dans la nature, *que ces combinaisons existent précisément dans les eaux de la mer,* pour qu'on voie immédiatement toute l'incertitude qui, de ce côté seulement, pèse sur la méthode.

Méthode spectrale. — On sait que, si l'on volatilise de l'acide borique dans la flamme du brûleur, on aperçoit très-nettement dans le spectroscope une série de belles bandes vertes allant en décroissant du rouge au violet, et dont trois surtout se montrent très-visibles. Ce spectre est d'autant plus reconnaissable que ces trois bandes de premier ordre (α, β, γ) sont situées à des distances presque égales les unes des autres. Si dès lors on opère de manière à ne pas volatiliser les métaux existant dans le mélange, particulièrement la chaux (nous allons voir comment ce résultat est facilement atteint), on apercevra au milieu du champ de la lunette, se détachant sur un fond complétement obscur, les trois belles bandes vertes caractéristiques de l'acide borique, et qui, de près ou de loin, ne peuvent être rapportées à aucune autre substance.

Malgré la netteté et la spécification absolue du spectre de l'acide borique, on ne voit dans aucun des travaux ayant trait à l'analyse, particulièrement à l'analyse des eaux minérales, la méthode spectrale intervenir pour la recherche du bore. Cela tient sans doute à ce qu'un spectre à

bandes est implicitement considéré comme devant fournir des indications peu sensibles et peu susceptibles de précision; il fallait d'abord fixer ces différents points : c'est ce que j'ai fait.

Je ne me suis pas préoccupé du cas où l'acide borique existait à l'état libre ou à l'état de borate simple. Dans ces conditions il sera toujours extrêmement facile de le reconnaître; pour que mes recherches fussent véritablement utiles et pratiques, il fallait poser le problème dans toute sa généralité : *Étant donné un mélange salin à éléments très-complexes, le résidu de l'évaporation d'une eau minérale, saline* par exemple, *comment faudra-t-il procéder pour reconnaître avec certitude si l'acide borique fait partie de ce mélange, et jusqu'à quelle limite inférieure peut-on compter rigoureusement par l'emploi de la méthode spectrale ?*

A l'origine de mes recherches, je ne pouvais songer un seul instant à amener ce mélange salin à l'état sec et à en porter des fragments, tels quels, dans la flamme du brûleur; les spectres des métaux multiples contenus dans le mélange, en brillant ainsi simultanément, produisent une lumière tellement aveuglante, que toute observation délicate devient absolument impossible.

Il serait trop long d'exposer la série des essais auxquels je me suis livré pour atteindre le but que je poursuivais. Il me suffira pour le moment de dire que je me suis arrêté à la marche suivante; théoriquement elle paraîtra assez singulière, mais on verra plus loin par quel ordre d'idées j'ai été amené à l'adopter.

Dans une dissolution aqueuse saturée de chlorure de magnésium, je trempe l'extrémité d'un fil de platine et je le fais sécher en l'introduisant dans la flamme du brûleur; je répète cette double opération un nombre de fois suffisant pour produire à l'extrémité du fil un champignon *spongieux* de magnésie, ayant environ 4 millimètres de dia-

mètre. Sur ce champignon j'amène, à l'aide d'une pipette, une goutte de liquide dont j'ai déterminé le poids en pesant rigoureusement cent gouttes. La pipette dont je me suis servi donnait des gouttes dont le poids moyen était de $0^{gr},0387$; 2584 de ces gouttes correspondaient donc à 100 centimètres cubes. J'ai préparé trois dissolutions de borate de soude contenant respectivement $0^{gr},2584$, $0^{gr},02584$, $0^{gr},002584$ de bore pour 100 centimètres cubes d'eau distillée. Dans ces conditions, chaque goutte de mes dissolutions contenait $0^{gr},0001$, $0^{gr},00001$ et $0^{gr},000001$ de bore.

Une goutte de la première dissolution me donna, avec une grande intensité, le spectre de l'acide borique.

Une goutte de la seconde dissolution me donna un spectre moins intense, mais tout aussi caractérisé que le premier.

Une goutte de la troisième dissolution ne me donna plus, malgré tout le soin que j'apportai à l'expérimentation, la moindre apparence du spectre de l'acide borique. Mais, comme l'intensité du spectre fourni par la dissolution n° 2 était telle qu'on pouvait certainement aller au delà, il devenait évident que les limites entre lesquelles était compris le poids du bore susceptible d'être reconnu par l'analyse spectrale tombait entre $0^{gr},00001$ et $0^{gr},000001$. Reprenant ma dissolution n° 2, je l'étendis de son volume d'eau distillée : une goutte de cette dissolution me donna le spectre de l'acide borique parfaitement net. Une portion de cette première dilution fut étendue d'une quantité égale d'eau distillée ; une goutte de cette seconde dilution me donna encore le spectre de l'acide borique, bien reconnaissable, mais les essais que je poursuivis au delà me montrèrent que, pour avoir un spectre de l'acide borique sur la signification duquel il n'y eût jamais d'hésitation posible, il fallait s'arrêter à la dissolution n° 2, étendue quatre fois, c'est-à-dire, en définitive, que la quantité de bore qui peut être nettement reconnue par l'analyse spec-

trale, dans les conditions ci-dessus précitées, est de 25 dix-millioniémes de gramme.

Quand on recherchera le bore engagé en minimes quantités dans de grandes masses salines, il ne faudra pas compter sur une approximation de 25 dix-millioniémes de gramme ; car, on le comprend facilement, les traitements qui auront pour but de découvrir l'acide borique dans une dernière goutte de liquide n'atteindront jamais à la perfection ; une portion d'acide borique échappera toujours, quoi qu'on fasse, à la concentration dernière ; mais des expériences synthétiques, dont les détails trouveront leur place ailleurs, m'ont montré qu'on pouvait, même dans le cas le plus compliqué, celui des eaux minérales, compter avec certitude sur une approximation de 5 millioniémes de gramme.

Méthode de la flamme de l'hydrogène. — Si à un mélange salin basique, renfermant de l'acide borique, on ajoute un acide fort, l'acide sulfurique en quantité suffisante pour que le tout reste acide, l'acide borique devient libre. En approchant le mélange précédent d'un brûleur de Bunsen alimenté avec de l'hydrogène pur [1], ou même avec du gaz d'éclairage ordinaire, et maintenant le mélange dans la partie extérieure et invisible de la flamme, l'acide borique va se vaporiser lentement. Si la quantité d'acide borique est un peu notable (cette valeur va être définie plus loin), il se produira une flamme verte caractéristique, alors que la distance qui séparera la partie extérieure *visible* de la flamme du mélange salin sera environ de 4 millimètres ; si la quantité d'acide borique est très-faible, il faudra un peu rapprocher les distances, mais sans qu'elles deviennent jamais inférieures à 2 millimètres ; d'une ma-

[1] Je n'entre ici dans aucun détail au sujet de cette méthode, que j'étudie en ce moment ; mais je puis dire, dès aujourd'hui, qu'elle rivalisera de précision et de sensibilité avec la méthode spectrale.

nière générale, la substance saline devra toujours être à une distance telle que la flamme ne se colore jamais en jaune, même faiblement. On verra alors, comme précédemment, se produire une flamme verte extrêmement caractéristique ([1]).

Cette méthode est plus sensible que l'analyse spectrale. Les dissolutions de borate de soude dont je me suis servi pour fixer sa limite sont naturellement les mêmes que celles

---

([1]) Pour atteindre la limite maximum de sensibilité de la méthode, limite que nous allons fixer numériquement tout à l'heure, il y a deux points à observer : 1° pour regarder la flamme dans laquelle on cherche la teinte verte donnée par l'acide borique, il faut placer l'œil à peu près à la hauteur du mélange salin chauffé et s'établir de manière que le rayon visuel soit à peu près perpendiculaire à la ligne de plus courte distance entre le mélange salin et la flamme. La raison de cette disposition se conçoit facilement : quand on approche le mélange salin du brûleur, la vapeur d'acide borique ne pénètre pas la flamme dans le sens de son diamètre; à cause de l'énergique tirant de la flamme, la vapeur de l'acide borique s'étend, au contraire, sur une surface notable de la périphérie. Si donc on regarde la flamme normalement, le rayon visuel ne rencontrera qu'une épaisseur très-minime de flamme colorée, et, dès lors, pour qu'on puisse distinguer nettement la couleur verte caractéristique de l'acide borique, il faudra que ce corps existe en quantité notable dans la flamme : notons en outre que l'étalement de la flamme colorée, au lieu d'être un avantage, est un grand inconvénient, en ce sens qu'il établit une liaison et une fusion complètes entre la partie moyenne, là où existe l'acide borique, et les deux portions latérales, là où il n'existe plus. Si, au contraire, on regarde la flamme tangentiellement, le rayon visuel traverse dans toute sa largeur la tranche de flamme contenant les parcelles de vapeur d'acide borique, ce qui augmente l'intensité de coloration de la flamme d'une quantité qui doit être sensiblement proportionnelle à l'épaisseur de la flamme colorée que traverse le rayon visuel. Or cette épaisseur suivant la tangente est au moins 40 fois plus considérable que suivant la normale. 2° Il faut placer le mélange salin au moins à 2 centimètres au-dessus du niveau de l'orifice du brûleur. Pour peu, en effet, que la flamme se colore en vert, elle se colorera juste à partir du mélange salin : la partie inférieure n'éprouvera pas la moindre modification et restera par conséquent tout à fait invisible. Le contraste de ces deux parties permettra de reconnaître encore, à une certaine limite, la présence du bore, alors que la coloration ne serait pas suffisamment caractéristique si l'on n'avait pas eu la partie inférieure pour terme de comparaison.

qui m'avaient déjà servi à étudier la valeur de la méthode spectrale. 25 *dix-millionièmes de gramme* de bore sont, nous l'avons vu, la limite à laquelle s'arrête la méthode spectrale : dans la méthode actuelle, au contraire, le bore se laisse parfaitement reconnaître avec un poids ne dépassant pas 1 *millionième de gramme*. C'est la limite inférieure que ne peut dépasser l'analyse spectrale pour la potasse et la baryte; c'est encore la limite inférieure assignée par M. de Lucca et par M. Fermont à la sensibilité de l'iodure d'amidon pour la recherche de l'iode.

Je dois maintenant présenter ici une observation des plus importantes. On sait que l'acide borique ne se volatilise qu'à une très-haute température. Aussi M. Lecoq de Boisbaudran, si profondément compétent, donne-t-il ce conseil dans son excellent livre, désormais manuel obligé de tous ceux qui s'occupent d'analyse spectrale : « La volatilité relativement faible de l'acide borique nécessite l'emploi d'un fil de platine assez fin et peu chargé de matière » (p. 191). Cette prescription devra être rigoureusement observée toutes les fois que l'on étudiera le spectre de l'acide borique avec cette substance isolée, mais l'expérience m'a montré qu'il devait en être tout autrement quand on recherchait des traces d'acide borique mêlées à une grande masse relative de substances salines. Il faut dans ce cas employer un fil gros, agir sur une quantité assez considérable de substance, et n'introduire le mélange salin que dans la partie *extérieure* tout à fait invisible de la flamme. Sans doute cette flamme est très-chaude; mais, en employant un gros fil et une quantité suffisante de matière, cette chaleur est tout à fait impuissante à volatiliser la moindre trace des combinaisons métalliques ordinaires renfermées dans le mélange, tandis qu'elle est très-suffisante pour volatiliser l'acide borique. Ce mode opératoire offre encore un autre grand avantage : dans ces conditions, en effet, l'acide borique se volatilise lentement, ce qui per-

met à la flamme verte de persister pendant un bon nombre de secondes; il ne peut pas alors y avoir le moindre doute sur la signification de cette flamme. Le mode d'expérimentation précédent est applicable tout autant à la méthode spectrale qu'à la méthode directe de la flamme; car, dans ces conditions, le spectre de l'acide borique apparaît avec une netteté parfaite et l'on a l'immense avantage de le *voir seul,* alors même qu'on opère sur un mélange salin très-complexe, comme celui que laisse l'évaporation à sec d'une eau saline, par exemple.

Mais les objections que nous avons adressées à la méthode de la flamme de l'alcool ne sont-elles pas complétement applicables à la méthode de la flamme de l'hydrogène? Théoriquement oui, mais en pratique nullement. En effet, la flamme de l'alcool ne permet aucun contrôle: on voit une flamme verte sans qu'il soit possible de s'assurer par ailleurs si cette coloration est due à de l'acide borique ou à une tout autre substance. Dans la méthode de la flamme de l'hydrogène, il en est tout autrement. Aussitôt qu'on aperçoit ou même qu'on soupçonne une coloration verte dans la flamme, on applique à cette flamme l'observation spectrale, et immédiatement on est fixé si la quantité de bore est seulement de 25 *dix-millionièmes de gramme;* si la quantité est plus faible et que l'on veuille confirmer par l'analyse spectrale les indications de la méthode de la flamme de l'hydrogène, en traitant par l'acide sulfurique et l'alcool quelques grammes de la substance dans laquelle la méthode de la flamme de l'hydrogène a indiqué la présence de l'acide borique, et en examinant le résidu au spectroscope, aucun doute ne restera après ce double essai. Cette vérification si capitale ne pourra, en aucune façon être appliquée à la flamme de l'alcool. Disons enfin que la coloration de la flamme de l'hydrogène continue à se produire avec une netteté parfaite, alors que depuis longtemps la flamme de l'alcool n'accuse plus la moindre apparence de coloration verdâtre.

CHAPITRE II.

RECHERCHE SPÉCIALE DE L'ACIDE BORIQUE DANS LES EAUX DES MERS ACTUELLES ET DANS CELLES DES MERS DES ANCIENS AGES.

L'existence de l'acide borique a été signalée dans les eaux de la mer en 1864 par le professeur Forchammer, de Copenhague ([1]). Il faut lire dans le Mémoire de ce savant la longue série des essais infructueux auxquels il se livra avant d'atteindre le but qu'il poursuivait. Il finit cependant par constater, à l'aide de la flamme de l'alcool et du papier de curcuma, que l'acide borique devait exister dans les eaux de la mer; mais c'est seulement dans les cendres des plantes marines que l'acide borique a été nettement reconnu en nature par M. Forchammer.

Ces remarquables recherches du professeur de Copenhague ne pouvaient laisser de doute sur la présence de l'acide borique dans les eaux de la mer, puisque certaines plantes marines en renferment des traces sensibles, mais il restait un pas considérable à faire. On sait, en effet, que, par une aptitude aussi merveilleuse qu'inexpliquée, les êtres qui vivent à côté les uns des autres, et souvent en contact immédiat, au sein des eaux de la mer, absorbent les uns telles substances, tandis que ces mêmes substances ne sont pas absorbées par les autres. D'après le professeur Forchammer, il en est exactement de même pour l'acide borique. Des deux fucus dont il a examiné les cendres, l'un, le *fucus vesiculosus*, renferme des traces d'acide borique relativement bien plus considérables que l'autre, le *fucus*.

Comme, dans mon hypothèse, c'est aux eaux de la mer elles-mêmes, sans aucun intermédiaire d'êtres organisés, que les dépôts salins ont emprunté leur acide borique, il me

---

([1]) *Philosophical Transactions*, t. CLV, Part I, p. 203.

fallait trouver en quantité appréciable l'acide borique ou un borate soluble à l'état de dissolution normale dans les eaux de la mer.

En supposant l'existence de l'acide borique dans les eaux de la mer, les combinaisons insolubles sous lesquelles il peut se précipiter quand les eaux se concentrent sont de deux ordres et correspondent à deux périodes extrêmement éloignées de la concentration. En effet, étant donnés les sels que les eaux de la mer tiennent en dissolution, l'acide borique, s'il existe (qu'il soit libre, ce qui n'est pas probable, ou à l'état de borate soluble), ne peut se précipiter qu'en combinaison avec la chaux ou la magnésie. Or la plus grande partie de la chaux contenue dans les eaux de la mer y existe à l'état de sulfate et se dépose dans la première période de concentration, avant le sel marin. Les sels les plus solubles de magnésie, au contraire, se concentrent de plus en plus jusque dans les dernières eaux mères. Si donc l'acide borique se combine à la chaux, il se rencontrera dans les premiers dépôts d'évaporation, c'est-à-dire dans les gypses ; si, au contraire, il ne se précipite pas avec la chaux, ou ne précipite que partiellement, on devra le trouver dans les dernières eaux mères, et s'il finit par se déposer, ce sera à l'état de borate de magnésie.

La première partie de ce raisonnement, celle qui se rapporte à la formation du borate de chaux, est tout à fait rationnelle, mais la seconde semble être en contradiction avec les lois ordinaires de la Chimie; il y a, en effet, dans les eaux de la mer, une telle quantité de sels solubles de magnésie, qu'il devient peu probable, *a priori,* que l'acide borique ou un borate quelconque puisse rester en dissolution en présence de ces masses de sels solubles de magnésie: c'est là du reste une remarque qui a déjà été faite, notamment par M. Bischoff. Il fallait cependant, pour la justification de mon hypothèse, que cette dernière condition se réalisât, puisque c'est précisément dans la partie supé-

rieure du gisement de Stassfurt, région imprégnée de sel déliquescents, que se rencontre la stassfurtite dans laquelle l'acide borique est à l'état de borate de magnésie. Comme il m'importait avant tout de savoir si les dernières eaux mères renfermaient de l'acide borique, j'ai laissé provisoirement de côté, pour y revenir plus tard, le dépôt calcaire (gypse), et j'ai porté toute mon attention sur les dernières eaux mères.

A l'aide d'une série de traitements dont je supprime les détails, et qui du reste se résument dans la marche classique, évaporation, acidulation, traitement par l'alcool, etc., je parvins à reconnaître avec certitude l'existence de l'acide borique dans les eaux mères à 36 degrés, et surtout dans les eaux mères à 38 degrés. Le résultat cherché était atteint en principe; mais, pour obtenir ces traces certaines d'acide borique, la quantité d'eau mère qu'il avait fallu employer était si considérable que je n'aurais pas pu présenter les résultats précédents comme justifiant complétement ma théorie de la formation de l'acide borique par voie exclusivement sédimentaire. Mais les recherches que je poursuis depuis bien des années m'ont donné la certitude que les eaux mères à 38 degrés, dont la viscosité égale au moins celle des huiles ordinaires, ne peuvent plus être considérées comme des dissolutions salines soumises aux lois ordinaires de la Chimie. Dans la longue série des essais préparatoires auxquels je me suis livré avant d'atteindre complétement le but que je poursuivais, je considérais comme indispensable, autant que possible, la formation de l'acide chlorhydrique : dans ce but, j'évaporais mes eaux mères à la plus basse température possible, et jamais jusqu'à complète siccité. En réfléchissant davantage aux conditions complexes du problême, je fus amené à essayer d'opérer une première concentration de l'acide borique en procédant d'après l'induction suivante. De l'eau mère à 38 degrés étant évaporée dans une capsule placée sur un bain de sable

et le tout abandonné jusqu'à ce que le résidu soit sec, il se produira, sous l'influence du dessèchement, une quantité de magnésie caustique variable avec la température et la durée de l'opération, et une quantité correspondante d'acide chlorhydrique qui se dégagera; le résidu restera dès lors pénétré dans toutes ses parties de magnésie caustique. On entrevoyait dès lors la possibilité qu'une portion au moins de l'acide borique, s'il existait, fût saisie par la magnésie et restât à l'état insoluble, mêlé à l'excès de magnésie caustique.

Pour vérifier cette induction, j'ai fait évaporer une certaine quantité d'eau mère à 38 degrés; j'ai chauffé le résidu à quatre reprises successives en déterminant chaque fois la quantité de chlorure de magnésium qui avait été décomposée. J'ai obtenu ainsi quatre précipités renfermant respectivement 26, 23, 21, 30 de magnésie, alors que le chlorure de magnésium contenu dans le volume d'eau primitif contenait 100 de magnésie. J'ai soumis ces quatre précipités à l'analyse spectrale.

Le quatrième (30) et le troisième (21) ne me donnèrent pas la moindre apparence du spectre de l'acide borique.

Le deuxième (23) laissa deviner la présence de ce corps; un traitement par l'acide sulfurique et l'alcool appliqué à 5 grammes de résidu donna un spectre de l'acide borique d'une intensité complète.

Le premier précipité (26), examiné directement, sans aucune adjonction et sous un poids ne dépassant pas 10 centigrammes, donna un spectre de l'acide borique d'une netteté parfaite.

Le but que je poursuivais était dès lors atteint : *l'acide borique existe normalement dans les eaux de la mer et se concentre dans les dernières eaux mères.*

J'ai repris alors la question en détail et isolé pour ainsi dire chaque réaction : j'ai trouvé, chemin faisant, bien des faits intéressants; mais, comme leur exposition n'est pas

nécessaire à la marche du travail actuel, je les ferai connaître ailleurs. Il me suffira de dire, en supprimant tous les intermédiaires, à quel résultat définitif je suis arrivé; c'est le suivant : *la quantité d'acide borique contenue dans une* DEMI-GOUTTE *d'eau mère à* 38 *degrés est suffisante pour donner, par la méthode de la flamme de l'hydrogène, la couleur verte caractéristique de l'acide borique,* pendant cinq ou six secondes en moyenne.

Le résultat précédent permet de calculer avec certitude la quantité *minimum* d'acide borique contenue dans 1 mètre cube d'eau de mer.

La pipette dont je me suis servi dans toutes les recherches consignées dans ce Mémoire donne des gouttes dont 2584 correspondent à 100 centimètres cubes; une demi-goutte suffisant pour produire la réaction caractéristique de l'acide borique, 100 centimètres cubes d'eau mère à 38 degrés, *telle qu'elle sort des réservoirs,* peut donner 5168 fois cette réaction : prenons en nombre rond 5000 fois. Les beaux travaux d'Usiglio ont montré que 1000 litres d'eau de mer naturelle (Méditerranée), évaporée jusqu'à ce que l'eau mère marque 35 degrés B., se trouveraient réduits à 16 litres. Jusqu'à 35 degrés la concentration est normale, mais au delà elle devient très-compliquée; Usiglio n'a pas dépassé ce point. En combinant un certain nombre d'expériences de laboratoire avec de nombreuses observations faites dans les salins de Berre sur les eaux qui ont déposé la carnallite, je me suis assuré que les eaux marquant 35 degrés B. doivent être concentrées au moins des trois quarts pour arriver à marquer 38 degrés. Ainsi 1 mètre cube d'eau de la Méditerranée, évaporé jusqu'à ce que l'eau mère marque 38 degrés, devra être réduit au maximum. C'est l'eau mère naturelle des salins de Berre quand elle a abandonné la carnallite. Ces 4 litres renferment 200 000 demi-gouttes, dont chacune contient au moins 1 millionième de gramme de bore, ce qui représente, pour le mètre cube primitif

d'eau de mer, $0^{gr},20$ de bore ou $1^{gr},73$ de borate de soude. En rapprochant cette quantité, très-petite en soi, du nombre de mètres cubes d'eau de mer existant à la surface de la terre, on voit quelle quantité colossale d'acide borique existe réellement en dissolution dans les eaux des mers de la période actuelle.

Arrivé à ce point, j'ai recherché, comme je l'avais déjà fait pour la strontiane, si l'acide borique avait existé à toutes les époques dans les eaux marines, et comment il était réparti dans les êtres vivants de la période actuelle et dans ceux des anciens âges. Cette étude, qui ne devait constituer qu'un Chapitre du présent Mémoire, m'a révélé, au point de vue minéralogique et au point de vue physiologique, des faits d'une généralité complète, et j'ai tout lieu de les croire d'une haute importance. Je suis donc obligé de laisser momentanément de côté cette partie de la question pour la traiter dans un travail spécial avec tous les développements qu'elle mérite; mais un fait général reste dès aujourd'hui parfaitement acquis, c'est celui-ci : l'acide borique a existé en dissolution dans les eaux des mers de tous les âges; sa quantité ne me semble pas avoir varié depuis les mers du silurien le plus inférieur jusqu'aux mers de notre époque.

L'ensemble des faits exposés dans le Chapitre précédent démontre que l'acide borique existe normalement, en quantités relativement considérables, dans les eaux des mers, et qu'il se concentre dans les dernières eaux mères produites sous l'influence de l'évaporation spontanée; si donc, en laissant s'accumuler la série des sels qui se déposent à mesure que l'eau se concentre, cette série, quand l'eau mère serait arrivée à 38 degrés, se terminait par la carnallite, laquelle resterait imprégnée par les eaux mères, et si le borate de magnésie se déposait à la longue, il se déposerait à la partie supérieure de cette carnallite, le tout restant imprégné de chlorure de magnésium. Or *c'est exactement*, JUSQUE DANS LES MOINDRES DÉTAILS, *ce qui existe à Stassfurt.*

DEUXIÈME PARTIE.

POSITION GÉOLOGIQUE ET ORIGINE DES AMAS SALINS DES TERRAINS SÉDIMENTAIRES. CONSÉQUENCES RELATIVES A L'ACIDE BORIQUE. APPLICATION AUX EAUX MINÉRALES SALINES.

C'est un fait bien connu, depuis un temps extrêmement long, qu'il existe, en une foule de points à la surface de notre globe ou à des profondeurs plus ou moins considérables, des amas de substances salines parmi lesquelles figurent surtout le gypse et le sel gemme, mais qui en réalité sont beaucoup plus complexes.

L'idée qui a prévalu jusqu'à ce jour sur l'origine de ces substances est qu'elles sont dues à des émanations intérieures, émanations tantôt sèches comme celles auquelles on attribue la formation de certains minerais de filons, tantôt aqueuses, que l'on compare alors aux produits geysériens de la période moderne.

Cette idée sur l'origine de ces amas salins entraînait une conséquence naturelle en ce qui touche leur position géologique : ils devaient se trouver dans tous les terrains et n'avoir, extérieurement du moins, aucune relation nécessaire. Telles sont, en effet, les idées professées jusqu'à ce jour par les savants les plus autorisés, sur l'origine et la position des substances salines existant dans notre sol. Cependant l'initiative et les découvertes de deux des savants les plus éminents dont la France et la Suisse s'honorent, M. Hébert et M. Favre, ne permettent plus aux idées que nous venons de rappeler de régner sans contestation. MM. Hébert et Favre ont montré, en effet, que les substances salines des terrains secondaires, au lieu d'occuper tous les horizons, étaient surtout concentrés dans un seul, celui du trias. Depuis quinze ans, j'ai étendu la conception de ces deux savants aux gypses des Alpes et de tout le midi de la France,

de Nice aux Pyrénées. Mes observations confirment, d'une manière absolue, la conception de MM. Hébert et Favre.

Mais ce n'est pas seulement dans les terrains secondaires qu'on rencontre en abondance les substances salines représentées surtout par le gypse et le sel gemme : la formation tertiaire dans un horizon spécial reproduit exactement le même phénomène.

Parmi les conséquences nombreuses qui résultent de l'établissement de ces deux points, il en est une que nous devons retenir, c'est qu'un phénomène aussi général, se reproduisant avec des circonstances presque identiques à deux reprises différentes, séparées par un intervalle immense dans l'ordre des temps, ne peut être que le résultat d'une cause générale. Il devient donc difficile d'admettre que les masses salines qui nous occupent sont arrivées par sublimation ou se sont produites sous l'influence d'émanations gazeuses agissant sur les roches préexistantes; il devient même peu probable *a priori* qu'elles soient le produit d'émissions aqueuses chaudes, analogues à celles des geysers actuels.

Depuis quinze ans cette grande question et les conséquences qui en découlent n'ont pas cessé de faire l'objet de mes recherches, et cela dans la région la plus favorable qu'il soit possible d'imaginer. Il m'a été donné de pouvoir étudier en effet, dans les Alpes et le midi de la France, plus de six cents gisements salins appartenant à la formation secondaire, et plus de deux cents gisements de même nature appartenant à la formation tertiaire. Tous les gisements de la période secondaire sont dans le trias; ceux de la période tertiaire occupent aussi, en général, un seul grand horizon dont la valeur d'oscillation sera fixée dans le Mémoire géologique qui paraîtra incessamment; qu'il nous suffise de dire pour le moment que cet horizon est placé dans la partie moyenne de la formation tertiaire.

L'idée qui s'est peu à peu et de plus en plus imposée à

mon esprit pendant ces longues années de recherches, à mesure que les faits d'observation s'accumulaient, peut se résumer de la façon suivante :

Les substances salines (gypse, sel gemme, etc.) existent en couches ou en amas dans l'intérieur du sol, occupant particulièrement deux grands horizons : l'un correspond au trias et l'autre à la partie moyenne de la formation tertiaire. La production de ces substances salines est due à une cause unique, l'évaporation spontanée à froid de masses considérables d'eau faisant partie des mers de ces époques.

Le cantonnement presque absolu des substances salines dans les deux horizons fixés plus haut est un fait géologique incontestable pour tous les géologues qui ont étudié suffisamment la question sur les lieux. J'en apporterai du reste la démonstration complète dans mon Mémoire consacré à la partie purement géologique de cette grande question. Quant à l'origine que j'attribue à ces substances salines, il en est autrement ; c'est même pour la première fois que la formation de ces substances salines par voie sédimentaire est présentée comme un fait général. Bien plus, ma conception appliquée aux substances salines de la formation tertiaires est considérée généralement par les géologues comme impliquant une impossibilité absolue, par cette raison, disent-ils, que ces substances salines de la formation tertiaire sont intercalées dans des terrains d'origine évidemment lacustes. Cette question sera étudiée avec tout le soin qu'elle exige et résolue dans le Mémoire géologique ; pour le moment, constatons seulement le fait de l'existence de ces amas salins dans l'horizon tertiaire signalé plus haut, et retenons comme simple hypothèse l'origine que je lui attribue.

Au point de vue de la question spéciale du bore, une conséquence importante ressort de ce qui précède, c'est que, si les substances salines des terrains sédimentaires ont véritablement l'origine que je leur attribue, elles

doivent, mises en masse, renfermer de l'acide borique, et cela en quantité d'autant plus considérable que la concentration a été plus avancée.

Dans le Mémoire qui va paraître incessamment, je démontre que la plus grande partie des eaux minérales salines se minéralisent exclusivement dans les deux horizons salifères fixés plus haut. C'est là, qu'on le remarque bien, un résultat géologique absolument indépendant de l'ordre d'idées que je poursuis dans ce Mémoire; je suis arrivé à cette conclusion par l'étude individuelle de toutes les sources salines importantes signalées en France, en Suisse, dans l'Allemagne occidentale, l'Italie septentrionale et l'Espagne orientale. C'est un résultat qui, s'il est contesté, pourra, pour chaque cas particulier, être discuté sur les lieux avec des arguments de l'ordre exclusivement géologique.

Au point de vue spécial qui nous occupe dans ce Mémoire, la conclusion géologique précédente entraîne une conséquence, c'est que les eaux minérales salines doivent contenir de l'acide borique, et cela en proportions d'autant plus notables qu'elles se minéralisent dans des dépôts salins appartenant à une concentration plus avancée.

TROISIÈME PARTIE.

ACIDE BORIQUE DE LA TOSCANE ET DES GISEMENTS ANALOGUES.

CHAPITRE PREMIER.

HISTORIQUE.

L'acide borique de la Toscane a été découvert dans les lagoni par Hœfer et Mascagny, il y a un siècle (1776). Jusque vers 1818, la totalité de l'acide borique employé en Europe venait de l'Inde et du Thibet : c'était la boracite et le tinckal. A partir de 1818, l'extraction de l'acide bo-

rique en Toscane a pris un développement sans cesse croissant. Les anciennes exploitations de l'Inde et du Thibet ont perdu beaucoup de leur importance; mais, depuis quelques années, on a découvert en Californie des lacs qui renferment des quantités pour ainsi dire infinies d'acide borique, et qui ne tarderont pas, si les renseignements parvenus en Europe sont exacts, à faire une concurrence des plus sérieuses à l'acide borique de la Toscane.

Nous n'entrerons ici dans aucun détail sur l'exploitation de l'acide borique en Toscane. Cette création, œuvre d'un Français, Larderel, a enrichi à la fois son auteur et le pays. Rappelons seulement que, dans une partie de la Toscane, aux environs de Permerance, des vapeurs très-chaudes sortent de la terre avec violence et d'une manière incessante, et que si l'on entoure les crevasses qui donnent issue à ces vapeurs, par un bassin qu'on remplit d'eau, cette eau se charge peu à peu d'acide borique. Pendant longtemps on avait cru (et Larderel insistait tout particulièrement sur ce point) que la vapeur des suffioni ne contenait pas d'acide borique; mais les recherches et les expériences de MM. Ch. Deville et Le Blanc, plus tard celles de M. Schulz, ont montré que c'était là une erreur : l'acide borique arrive tout formé avec les vapeurs sortant des suffioni, et il est arrêté par l'eau des réservoirs.

Il est nécessaire de présenter ici une remarque générale dont on verra plus loin l'importance. Partout où l'acide borique est ou a été exploité, il est associé à de grandes quantités de sels divers; partout où on le connaît à l'état de dissolution, c'est dans des eaux dont la salure égale et souvent même surpasse celle des eaux de la mer; si l'on rencontre les borates à l'état solide, c'est toujours au milieu de dépôts salins dont les éléments font exclusivement partie des sels que les mers actuelles tiennent en dissolution.

J'ajouterai maintenant (mais uniquement pour les lec-

teurs qui ne se sont jamais occupé de ces questions) qu'il existe dans la nature bien des combinaisons dont le bore est partie intégrante sans que pour cela le bore ait jamais été en dissolution dans les eaux de la mer. Ces combinaisons sont, en particulier : la datholite, l'axinite, la danburite, la tourmaline. Ces roches, du reste, ne constituent que des quantités absolument négligeables par rapport à la masse qui forme la partie extérieure de notre globe accessible à l'observation.

CHAPITRE II.

Hypothèses émises pour expliquer l'origine et le mode de formation de l'acide borique en Toscane.

La première théorie formulée pour expliquer l'origine et le mode de formation de l'acide borique en Toscane l'a été en 1828, par M. Dumas.

« Il est difficile, en considérant l'ensemble de ces phénomènes singuliers, de se défendre d'un rapprochement qui peut-être mérite quelque attention. Supposons dans l'intérieur de la terre une masse de sulfure de bore, et admettons qu'elle soit, de temps à autre, en contact avec de l'eau : il se produira précisément de l'acide borique, de l'acide hydrosulfurique et beaucoup de chaleur. De là dégagement de vapeur d'eau, d'acide hydrosulfurique et même d'acide borique entraîné par les gaz. L'acide hydrosulfurique encore chaud, rencontrant l'air, donne naissance à de l'eau, à du soufre et à de l'acide sulfurique qui produira à son tour des sulfates avec les substances terreuses qui composent le sol. . . . .

. . . .

Le terrain dans lequel se font jour les vapeurs est formé, d'après M. Alex. Brongniart, de psammite calcaire (macigno), de calcaire brun, compacte, commun, avec des lits peu épais et souvent interrompus de silex cornés, de

marnes et d'argiles schisteuses, ce qui suffit pour montrer que le foyer est placé au-dessous des assises les plus basses du terrain de sédiment inférieur qui renferme le calcaire alpin » (M. Dumas, *Traité de Chimie appliqué aux arts*, t. I, p. 380; 1828).

Les progrès de la Géologie accomplis depuis 1829, et auxquels les travaux de Brongniart ont si puissamment contribué, ne permettent plus de rapporter les terrains d'où sortent les suffioni de la Toscane à des terrains sédimentaires très-anciens; ils appartiennent, au contraire, à la formation tertiaire. Cette rectification géologique n'entraîne pas, du reste, l'impossibilité pour le foyer d'où l'acide borique est supposé émané d'avoir un siége au-dessous des terrains sédimentaires anciens; seulement cet acide aurait à traverser une série de dépôts infiniment plus puissants que ne le supposait Brongniart. Mais l'objection qui doit être surtout faite à la théorie de M. Dumas est relative à cette masse de sulfure de bore dont il faut supposer l'existence; rien de ce qui est connu aujourd'hui en Géologie et en Minéralogie ne permet de la supposer comme probable.

Payen. — En 1841, Payen publia un important Mémoire [1], dans lequel il étudie la nature des substances solides, liquides et gazeuses rejetées par les suffioni de la Toscane.

Payen conserve complétement la conception fondamentale de M. Dumas; seulement ses analyses lui ayant révélé la présence, dans les produits rejetés par les suffioni, d'une quantité considérable de substances salines et même d'acide chlorhydrique libre, il fit intervenir sur le sulfure de bore, non plus de l'eau ordinaire, mais de l'eau de mer *pénétrant continuellement et en quantité limitée*.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. Ier, p. 247; 1841.

Dans le cas particulier des suffioni de la Toscane, l'arrivée continuelle et en quantité limitée de l'eau de mer n'est pas absolument impossible ; mais ce qui, à la rigueur, pourrait être concédé pour la Toscane, devient d'une impossibilité absolue quand il s'agit de lacs à borax situés à des distances immenses de toute mer, et à des hauteurs énormes au-dessus de leur niveau. C'est le cas pour les lacs du Thibet et pour la plupart de ceux qui, avec ces derniers, ont alimenté pendant si longtemps tous les marchés du monde.

M. P. Bolley. — M. P. Bolley explique la formation de l'acide borique par la réaction du chlorydrate d'ammoniaque sur le borate de soude. Sans doute l'action réciproque de ces deux corps déterminera la mise en liberté de l'acide borique, mais d'où vient le borate de soude? Là est toute la question.

M. Wagner. — En 1851, M. Wagner admit qu'il existait dans l'intérieur de la terre de l'azoture de bore qui, sous l'influence de la vapeur d'eau, est décomposé en ammoniaque et en acide borique. Trois ans après, cette hypothèse de M. Wagner fut acceptée et fortifiée d'arguments nouveaux par le professeur Bacchi, de Florence.

L'hypothèse de MM. Wagner et Bacchi est tout à fait celle de M. Dumas ; les différences qui existent entre les deux sont d'ordre tout à fait secondaire et ne touchent absolument en rien à l'origine du bore.

M. Warington. — En 1854, M. Warington s'occupa des suffioni ; il admit, d'une manière à peu près complète, l'hypothèse de M. Wagner.

M. Becchi. — En 1862, M. Becchi admit que l'acide borique était produit par l'action de la vapeur d'eau surchauffée sur le borate de chaux ; il exécuta d'intéressantes expériences, qui montrent la possibilité de cette réaction. Sans doute, mais il faut dire de l'explication de M. Bacchi ce que nous avons déjà dit de celle de M. Bolley : d'où vient le borate de chaux ? Là est toute la question.

M. Popp. — En 1870, M. Popp revient à l'hypothèse de M. Wagner ; il admet comme point de départ l'existence de l'azoture de bore.

Les savants que nous venons de citer, et d'autres en grand nombre, qui n'ont pas précisément formulé de théorie sur la formation et l'origine de l'acide borique, ont fait connaître un grand nombre de faits intéressants sur les suffioni de la Toscane et la nature des substances solides, liquides et gazeuses qu'ils amènent au jour ; mais aucun d'eux n'a fait faire un pas à la conception de M. Dumas, en ce qui touche l'origine du bore. La question, à ce point de vue, en est toujours exactement au point où M. Dumas l'a amenée il y a un demi-siècle.

CHAPITRE III.

NOTRE EXPLICATION.

Pour nous, l'origine et le mode de formation de l'acide borique sont parfaitement simples et normaux.

L'acide borique des terrains sédimentaires a pour origine unique et exclusive l'évaporation des eaux des mers des époques correspondantes. Il se concentre surtout dans les dernières eaux mères. Sa présence en quantité sensible dans une source minérale ou une émanation quelconque annonce toujours que la concentration en ce point a été très-avancée et qu'on y trouvera la série à peu près complète des dépôts normaux des marais salants ; on devra, en particulier, y trouver le chlorure de potassium et le chlorure de magnésium, c'est-à-dire les éléments de la carnallite. Réciproquement toute source minérale ou émanation quelconque sortant des terrains sédimentaires qui donnera à l'analyse des quantités notables de chlorure de potassium et de chlorure de magnésium devra renfermer de l'acide borique.

Cette loi est, on le voit, tout à fait générale. Elle comprend non-seulement tous les cas où l'acide borique a été signalé, mais elle précise ceux, en nombre infiniment plus considérable, où cette substance doit se rencontrer sans qu'on y ait jusqu'ici soupçonné son existence.

La loi que nous venons de formuler est la conclusion naturelle et nécessaire des faits exposés dans les deux premières Parties de ce Mémoire; mais, pour qu'elle puisse être considérée comme une véritable loi naturelle, il faut d'abord que les faits principaux résumés par elle se vérifient toujours, et ensuite que tous les produits salins arrivant au jour avec l'acide borique puissent toujours être directement rattachés aux substances abandonnées par l'évaporation spontanée des eaux de la mer, ce qui ne veut pas dire évidemment que des phénomènes et des manifestations d'ordre tout différent ne puissent pas venir traverser ces derniers et les compliquer par cela même, puisque de nouvelles réactions pourront résulter de ce conflit; seulement il faudra toujours faire la part de chaque groupe de manifestations, et retrouver complète la série des dépôts salins qu'abandonne une mer normale. Du reste, c'est en étudiant chaque cas particulier jusque dans ses détails qu'on verra si notre conception, ainsi que nous en avons la conviction, est l'expression d'une loi générale. Comme première vérification, nous allons étudier l'origine et le mode de formation de l'acide borique en Toscane : c'est le cas le plus remarquable et en même temps le plus complexe.

CHAPITRE IV.

ORIGINE ET MODE DE FORMATION DE L'ACIDE BORIQUE EN TOSCANE.

Partie géologique. — Les terrains sédimentaires à travers lesquels sortent les suffioni appartiennent rigoureusement au grand horizon salifère tertiaire dont nous avons

signalé l'existence à un niveau défini sur toute la surface de l'Europe.

Les substances salines solides, qui existent en grandes quantités dans la région des suffioni, ont été considérées jusqu'ici par tous les observateurs comme des produits métamorphiques se rattachant directement aux substances amenées au jour par les suffioni ; mais c'est là une erreur complète. D'abord, si l'on étudie les gisements salins, particulièrement ceux de gypse, dans la région des suffioni et dans les régions environnantes, toujours constituées par la formation tertiaire, mais où il n'y a pas trace de suffioni, on constatera que les dépôts salins, depuis l'ensemble jusqu'aux moindres détails, sont tout à fait identiques. En second lieu, tous les gypses de la région des suffioni, même ceux qui, dans certains cas, constituent les parois des orifices qui donnent issue aux vapeurs, n'ont absolument rien de métamorphique : ce sont au contraire des gypses parfaitement sédimentaires; non-seulement ils n'ont comme origine aucun rapport avec les émanations actuelles qui sortent à travers leurs bancs, mais, nous allons le démontrer plus loin, ces gypses et toutes les substances salines qui les accompagnent étaient déposés depuis de longs siècles quand les premiers suffioni sont apparus en Toscane. Je ne puis formuler une opinion aussi complétement opposée à tout ce qui a été écrit sur l'origine des gypses de la région des lagoni sans apporter la démonstration de son exactitude ; la voici : que l'on prenne un morceau de gypse dans la région des lagoni (ou n'importe où, car ce fait est général), on remarquera, sur plusieurs de ses côtés, des bandes minces, parfois même de simples lignes, qui se distingueront assez facilement à l'œil du reste de la masse. Ces bandes ou lignes sont des sections de lames parfois minces comme des feuilles de papier, formées de carbonate de chaux, souvent à l'état d'arragonite. Ces lames, parfois au nombre de plus de vingt, sur une épaisseur de 1 décimètre, sont parfaitement parallèles

entre elles; elles sont dès lors séparées par un nombre égal de feuillets de gypse. C'est là un fait général pour tous les gypses des terrains sédimentaires et pour ceux de la Toscane en particulier. Est-il dès lors possible d'admettre un seul instant que le gypse des lagoni s'est formé sous l'influence de l'acide sulfurique libre agissant sur du carbonate de chaux? Évidemment non.

Un autre fait d'observation qui compléterait, si elle en avait besoin, la démonstration précédente, est celui-ci : on n'a jamais signalé l'acide sulfurique libre au nombre des produits rejetés par les suffioni. Il n'est pas possible d'admettre, comme on l'a cependant fait unanimement jusqu'ici, que cet acide sulfurique est saturé par le carbonate de chaux à mesure qu'il se produit : on sait en effet, et nous allons examiner ce point dans le paragraphe suivant, que les suffioni rejettent constamment de l'acide chlorhydrique libre; or je rappellerai, uniquement pour le lecteur étranger aux choses de la Chimie, que le sulfate de chaux étant peu soluble, et le chlorure de calcium extrêmement soluble, l'acide sulfurique en présence du carbonate de chaux se saturera bien moins vite que l'acide chlorhydrique dans les mêmes conditions.

Côté chimique et phénomènes volcaniques. — C'est un fait élémentaire en Chimie que, si l'on évapore à l'ébullition une dissolution aqueuse de chlorure de magnésium, une partie notable de chlorure est décomposée avec formation de magnésie et d'acide chlorhydrique libre qui se dégage.

En second lieu, nous avons démontré que, malgré les lois ordinaires de la Chimie, c'est dans les dernières eaux mères que se concentre l'acide borique. Or ces dernières eaux mères ne contiennent presque plus que du chlorure de magnésium.

En troisième lieu, il est impossible d'admettre que l'acide borique soit à l'état libre dans les eaux de la mer, surtout quand il est en dissolution dans les dernières eaux mères;

un acide libre est donc nécessaire pour le déplacer, le rendre lui-même et lui permettre d'être entraîné par la vapeur d'eau. Cet acide est l'acide chlorhydrique, dont tous les observateurs ont signalé la présence dans les produits des suffioni.

La présence de l'acide chlorhydrique libre dans les suffioni est une des conséquences de l'idée générale qui domine tous mes travaux de Géologie chimique, et en même temps elle fournit un appui considérable à la partie de cette théorie qui se rapporte à la question spéciale étudiée dans ce Mémoire, la formation de l'acide borique. En effet, pour que l'acide borique des eaux de la mer arrive à être suffisamment concentré, il est nécessaire que l'évaporation ait atteint sa limite à peu près maximum, que les eaux mères par conséquent ne retiennent presque plus que du chlorure de magnésium. Toutes les fois donc que l'acide borique se concentrera ou même se déposera, ce sera au milieu d'un énorme excès de chlorure de magnésium. Il devient donc impossible d'agir sur l'acide borique sans agir en même temps, au moins mécaniquement, sur le chlorure de magnésium; si, dès lors, le corps agissant peut déterminer de nouvelles réactions chimiques, ces réactions se produiront nécessairement.

Étant donnée l'origine que nous attribuons à l'acide borique, c'est-à-dire le supposant à l'état de borate de magnésie dissous ou précipité dans une grande masse de chlorure de magnésium, de quels agents étrangers à l'eau de mer avons-nous besoin pour l'isoler? Un seul nous suffit : c'est la chaleur, *de quelque part, d'ailleurs, qu'elle vienne*. La chaleur, en effet, agissant sur les eaux d'infiltration contenues dans les couches de terrain, les réduit peu à peu en vapeurs; le phénomène est continu, car le renouvellement se fait par la surface aux dépens des eaux atmosphériques, suivant le mode général et ordinaire d'alimentation des terrains. Au lieu de revenir au jour sous forme de sources

ordinaires, les eaux atmosphériques, absorbées dans la région des lagoni, se répandent directement dans l'atmosphère, en partie du moins, à l'état de vapeur. Cette vapeur d'eau, dans la question de l'acide borique, remplit deux rôles tout à fait distincts, l'un chimique, l'autre mécanique. Une petite partie de cette vapeur est décomposée, son hydrogène forme, avec le chlore du chlorure de magnésium, de l'acide chlorhydrique qui déplace immédiatement l'acide borique; la seconde partie agissant d'une manière toute mécanique saisit cet acide borique à mesure qu'il devient libre et l'entraîne au dehors.

Cette chaleur existe à l'état naturel dans la région des suffioni de la Toscane, mais elle n'a plus aucune relation avec les phénomènes sédimentaires; son origine se rattache complétement aux phénomènes volcaniques.

A une époque géologiquement très-rapprochée des temps modernes, puisqu'elle est postérieure à la fin du pliocène, la région de l'Europe constituant aujourd'hui l'Europe méridionale a été le théâtre d'éruptions volcaniques formidables, attestées, dans toute cette vaste région, par l'existence de masses énormes de déjections sur la nature volcanique desquelles on ne peut élever et l'on n'élève du reste aucune espèce de doute. Dans cette immense région qui s'étend sur une partie considérable de l'Europe méridionale, le maximum d'intensité s'est produit en Italie; c'est au moins dans cette partie de l'Europe que les phénomènes volcaniques se sont prolongés le plus longtemps. A mesure qu'on s'éloigne de l'Italie, soit à l'est, soit à l'ouest, on voit les manifestations volcaniques s'affaiblir, et en dehors de l'étude des roches, qui alors ne laissent rien à désirer, on n'a plus, pour suivre la direction de ces phénomènes, que le jalonnement marqué par les points où existent encore aujourd'hui des dégagements d'acide carbonique, dernière manifestation extérieure de tout phénomène volcanique. Mais, quand les manifestations extérieures se sont

très-affaiblies ou même qu'elles ont complétement cessé, la chaleur d'origine volcanique n'en persiste pas moins pendant bien longtemps encore dans l'intérieur du sol et jusqu'à une faible distance de la surface. Les eaux d'infiltration n'ont donc pas besoin de descendre très-bas pour acquérir une température de 100 degrés; si elles rencontrent alors des substances convenables, de nouvelles réactions peuvent se produire : c'est exactement ce qui se passe en Toscane quand la vapeur d'eau rencontre le chlorure de magnésium, ainsi que nous l'avons exposé plus haut. L'acide chlorhydrique qui sort des suffioni n'est donc pas un produit volcanique, c'est-à-dire venant des profondeurs du globe, sans qu'on sache absolument rien sur son origine, sans même qu'on ait essayé de la pénétrer. Cet acide chlorhydrique provient de la décomposition du chlorure de magnésium des terrains salifères de la Toscane. L'existence de ce chlorure de magnésium dans la région des suffioni est un point hors de doute, puisqu'il existe en nature dans les sources salines de cette région et qu'il se trouve associé dans ces sources avec toutes les substances salines qui, dans l'évaporation spontanée des eaux de la mer, se déposent avant lui (gypse, sel marin, sulfate de magnésie et de soude, chlorure de potassium).

Ainsi, en résumé, non-seulement l'acide borique, mais tous les produits qui l'accompagnent, sont (à l'exception de l'acide carbonique) des produits sédimentaires identiques, comme composition et comme position relative, à ceux que les mers contemporaines abandonnent sous nos yeux aux différentes périodes de leur évaporation. Il faut dès lors écarter, d'une manière absolue, toute idée de phénomènes volcaniques quand il s'agira de l'acide borique de la Toscane et des lieux analogues; la production de l'acide borique est un cas particulier d'un phénomène complétement normal et tout à fait général.

Les conséquences qu'entraînent les faits exposés dans le

Mémoire actuel sont aussi nombreuses que variées; j'examinerai les principales dans un prochain travail, mais il en est une que je dois signaler dès aujourd'hui : elle est relative aux amas salins et aux lacs salés qui existent actuellement en un grand nombre de points à la surface de notre globe. Quelques-uns de ces amas salins sont normaux, c'est-à-dire qu'ils ont été formés sur place depuis la période quaternaire par l'évaporation de portions de mers séparées des océans; mais d'autres, et c'est le plus grand nombre, sont de véritables produits de remaniements (par voie de dissolution) dont les éléments ont été empruntés aux deux grands horizons salifères du trias et surtout de la formation tertiaire. Quoi qu'il en soit, l'origine première est exactement la même; ces substances ont toutes fait primitivement partie des mers. Il est certain, d'après cela, que tous ces amas de substances salines et tous ces lacs salés renferment de l'acide borique, et il devient dès lors infiniment probable que les points où cette précieuse substance est assez concentrée pour devenir exploitable sont plus communs qu'on ne l'a cru jusqu'ici. J'appelle sur cette importante question toute l'attention des explorateurs qui se trouveront dans les conditions convenables pour l'examiner : je la signale tout particulièrement aux explorateurs de l'Afrique française.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

1° L'analyse spectrale, dans les conditions que j'ai définies, permet de reconnaître avec certitude l'existence de 25 *dix-millionièmes de gramme* de bore.

2° La méthode de la flamme de l'hydrogène, telle que je l'ai décrite, permet d'aller plus loin encore : elle décèle nettement la présence de 1 *millionième de gramme* de bore.

3° L'acide borique existe normalement dans les eaux des mers actuelles.

4° Contrairement à ce qui était prévu *a priori*, l'acide borique se concentre dans les *dernières* eaux mères des marais salants, c'est-à-dire, par conséquent, à la partie tout à fait supérieure de la série saline qu'abandonne l'eau de mer en s'évaporant spontanément : c'est donc dans les sels déliquescents formés surtout par du chlorure de magnésium, et au-dessus de la carnallite, que se concentre l'acide borique; comme il est noyé dans une dissolution excessivement concentrée de chlorure de magnésium, il ne pourra se déposer qu'à l'état de borate de magnésie. Or c'est exactement dans ces conditions, et sans qu'un seul détail fasse défaut, que se rencontre l'acide borique à Stassfurt. Le borate de magnésie de ce gisement célèbre n'a donc pas une origine volcanique, comme on l'a admis unanimement jusqu'ici : il occupe exactement la place qui lui serait assignée à l'avance par les résultats que vient de me fournir l'étude des eaux mères des marais salants. Dans ces deux cas encore, il est engagé dans des combinaisons de même ordre : à Stassfurt comme dans les marais salants, il est combiné avec la magnésie. L'acide borique de Stassfurt et de tous les gisements analogues a dès lors la même origine que celui de ces eaux mères, c'est-à-dire une origine exclusivement sédimentaire. Le gisement salin de Stassfurt tout entier n'a pas lui-même d'autre origine. Non-seulement il ne renferme pas de substance d'origine volcanique, mais il n'y a jamais eu à Strassfurt la moindre trace d'action volcanique d'aucune sorte. Les sels qui le constituent se sont déposés, dès l'origine, à l'état où ils existent aujourd'hui; ils n'ont été ni hydratés, ni déshydratés, ni modifiés en aucune façon postérieurement à leur dépôt. L'anhydrite n'a jamais existé à l'état de gypse; la kieserite n'a jamais existé à l'état de sulfate de magnésie ordinaire; le fer oligiste n'a jamais existé à l'état d'oxyde de fer hydraté. Ce sont là des assertions qui semblent être en contradiction avec les lois connues de la Chimie; mais je prends dès au-

jourd'hui l'engagement d'apporter la démonstration rigoureuse de leur exactitude à mesure que ces questions arriveront à leur place naturelle dans le plan général de recherches que je me suis tracé.

5° *Une* goutte d'eau mère naturelle à 38 degrés (pesant en moyenne $0^{gr},0387$) permet de reconnaître avec certitude la présence de l'acide borique.

6° La quantité de bore qui se concentre dans les dernières eaux mères (en ne tenant pas compte de celle qui se précipite avant) est au *minimum de 2 décigrammes pour 1 mètre cube* d'eau de mer naturelle de la Méditerranée.

7° L'acide borique a existé dans les mers anciennes et dès les premiers âges, comme il existe dans les mers modernes; il s'est donc déposé ou au moins concentré toutes les fois que l'évaporation des eaux marines a pu convenablement s'effectuer. Or ce phénomène s'est réalisé sur une immense échelle à deux époques, très-éloignées du reste dans l'ordre des temps, pendant le trias et dans un certain horizon de la formation tertiaire. C'est donc avant tout dans ces deux niveaux qu'on devra rencontrer les dépôts salins, et en particulier l'acide borique.

8° Un Mémoire que je vais publier incessamment établira, par des raisons de l'ordre exclusivement géologique, que les eaux minérales salines se minéralisent presque exclusivement dans les deux horizons dont je viens de fixer la position, et qu'elles se minéralisent aux dépens des sels abandonnés par les anciennes mers. Cela étant, les eaux minérales salines doivent renfermer de l'acide borique toutes les fois que les dépôts salins, aux dépens desquels elles se minéralisent, correspondent à une période d'évaporation un peu avancée.

9° L'origine de l'acide borique dans les lagoni de la Toscane est une des questions qui ont le plus occupé les savants. Brongniart admettait que la source de l'acide bo-

rique en Toscane était située au-dessous des terrains sédimentaires; M. Dumas a considéré comme possible qu'il existât dans les horizons fixés par Brongniart du sulfure de bore qui, sous l'action de la vapeur d'eau, donnerait naissance à de l'acide sulfhydrique et à de l'acide borique. Il y a quarante-huit ans que M. Dumas a émis cette hypothèse, et, malgré le nombre considérable de travaux dont les lagoni de la Toscane ont été l'objet depuis lors, l'hypothèse de M. Dumas est restée complétement intacte dans ce qu'elle a de fondamental. Aujourd'hui j'arrive, au point de vue géologique et au point de vue chimique, à des conclusions tout à fait différentes de celles des deux maîtres illustres que je viens de citer; mais j'y arrive après de longues études spéciales, poursuivies avec toutes les ressources de la Science actuelle.

10° La position de l'acide borique en Toscane n'est pas au-dessous des terrains sédimentaires; elle est au contraire dans une formation relativement moderne, la formation tertiaire; la région où sortent les suffioni correspond géologiquement, d'une manière exacte, au grand horizon salifère de la période tertiaire : *c'est à travers cet horizon salifère que sortent les suffioni.* L'acide borique ne tire pas son bore d'un sulfure ou d'un azoture de bore : il existe à l'état d'acide borique tout formé, combiné très-probablement avec la magnésie. L'origine de l'acide borique en Toscane est un cas particulier d'un phénomène absolument général, l'évaporation des eaux des anciennes mers.

11° Les phénomènes volcaniques qui, en Toscane, sont liés à l'arrivée au jour de l'acide borique, et auxquels on a attribué jusqu'ici la formation de cette substance, n'ont, au contraire, absolument rien de commun avec elle à ce point de vue. Le rôle des phénomènes volcaniques est purement mécanique et se borne à fournir de la chaleur. Cette chaleur échauffe et volatilise l'eau qui imprègne les terrains. Sous cette influence, le chlorure de magnésium

et une portion d'eau sont décomposés, de l'acide chlorhydrique se forme, et, dès lors, de l'acide borique devient libre; celui-ci est à son tour incessamment entraîné par la vapeur d'eau, et cela d'une manière d'autant plus facile, qu'il est toujours en suspension dans une vapeur d'eau maintenue constamment acide par de l'acide chlorhydrique libre. Cet acide chlorhydrique, à son tour, n'a, on le voit, absolument rien de volcanique dans son origine. Il en est encore exactement de même pour la vapeur d'eau; l'eau des lagoni est de l'eau atmosphérique qui, au lieu d'aller ressortir en sources froides, comme c'est le cas général, repasse, en partie du moins, directement dans l'atmosphère à l'état de vapeur.

12° En résumé, l'acide borique et les substances qui l'accompagnent en Toscane et dans les lieux analogues sont (à l'exception de l'acide carbonique) des produits exclusivement sédimentaires, dont l'étude des eaux mères des marais salants vient de me révéler, jusque dans les moindres détails, l'origine et le mode de formation. Il faut donc écarter pour eux, d'une manière absolue, toute idée d'éruption, d'émissions geysériennes, de réactions violentes s'exerçant sur des substances rares ou de composition inconnue, en un mot, tout ce qui, de près ou de loin, se rattacherait aux phénomènes volcaniques.

13° Les substances salines en amas et toutes celles qui existent dans les lacs salés de la période actuelle viennent directement ou par voie de redissolution des eaux des océans. Toutes dès lors renferment nécessairement de l'acide borique. Je signale cette conclusion aux explorateurs des régions salifères et tout particulièrement aux explorateurs de l'Afrique française.

RECHERCHES SUR LA DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE CARBONIQUE

DANS LE SPECTRE SOLAIRE,

PAR LES PARTIES VERTES DES VÉGÉTAUX;

PAR M. C. TIMIRIAZEFF [1].

I. — DESCRIPTION DES EXPÉRIENCES.

Avant d'exposer les résultats obtenus dans une série d'expériences entreprises sur un sujet traité par tant de savants distingués, M. Draper en première ligne [2], je me crois obligé d'indiquer sommairement la portée théorique et les difficultés expérimentales que présente ce genre de recherches [3].

L'action de la radiation solaire se manifestant sous plusieurs aspects différents comme effet chimique, comme effet calorifique et lumineux, on s'est demandé naturellement à laquelle de ces propriétés de la lumière on pouvait rapporter son rôle, dans la décomposition de l'acide carbonique par les végétaux. Mais, toutes les tentatives pour rattacher le phénomène en question à l'une de ces propriétés de la lumière ayant échoué, comme le prouve l'étude critique des travaux faits jusqu'à ce jour, il restait encore une hypothèse, celle signalée par M. Ed. Becquerel [4], par M. Jamin [5], et qui plus récemment a été dé-

---

[1] Extrait d'un Ouvrage *Sur l'assimilation de la lumière par les végétaux*. Saint-Pétersbourg, 1875; publié en langue russe.

[2] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XI, p. 214.

[3] Le travail original contient une analyse critique détaillée, surtout au point de vue des méthodes employées, de tout ce qui a été fait antérieurement à ce sujet, mais cette partie de l'Ouvrage, s'adressant plutôt à l'attention des botanistes, serait déplacée dans les *Annales de Chimie et de Physique*. Elle trouvera sa place dans un recueil de Botanique.

[4] *La Lumière*, etc., t. II, p. 278.

[5] *Cours de Physique*, t. IV.

veloppée avec beaucoup d'habileté par M. Lommel ([1]), et jusqu'à un certain point vérifiée par les expériences de M. N. Müller. La réduction de l'acide carbonique ne pourrait-elle dépendre de certains rayons spécifiques, des rayons, par exemple, qui sont absorbés par la chlorophylle? D'un côté, il est évident que les rayons qui traversent la feuille sans en être absorbés ne sauraient avoir d'effet ; d'un autre côté, il est parfaitement établi que la présence de la chlorophylle est une condition indispensable pour que le phénomène ait lieu. Dès lors il était tout naturel de mettre cette fonction de la chlorophylle en rapport direct avec ses propriétés optiques, avec son absorption élective de la lumière. Cette manière de voir, si plausible en elle-même et parfaitement en accord avec les données générales de la photochimie, recut un nouveau point d'appui au moment où M. E. Becquerel, par une belle expérience sur l'effet photographique de la chlorophylle, venait démontrer que cette substance pouvait effectuer la décomposition des sels d'argent précisément dans les régions du spectre qui correspondent à ces bandes d'absorption ([2]).

C'est surtout dans le but de vérifier cette hypothèse que les recherches suivantes ont été entreprises.

L'ensemble d'une recherche de ce genre comprend deux côtés : le côté physique ou optique et le côté chimique ou analytique. Il faut d'abord isoler les faisceaux lumineux dont se compose la lumière blanche, et ensuite étudier, d'une manière précise, les effets chimiques produits. L'Optique met à notre disposition deux méthodes pratiques pour isoler les faisceaux de lumière de réfrangibilités diffé-

---

([1]) *Annalen der Physik und Chemie*, t. CXLIII, série 568; t. CXLV, série 442.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIX, p 185.

rentes : la méthode des écrans colorés (verres, liquides), et celle du prisme ([1]). Les avantages et les inconvénients de ces deux méthodes pourraient être résumés ainsi : la première, fort commode au point de vue analytique, n'est pas exacte au point de vue optique ; la seconde méthode, exacte au point de vue optique, présente de grandes difficultés au point de vue analytique. Voici les causes d'erreur présentées par la première méthode : 1° les faisceaux de lumière transmis par les milieux colorés ne présentent pas au spectroscope des bords bien définis ; 2° les rayons mêmes qui sont transmis par le corps coloré éprouvent une extinction sensible, dont il serait difficile d'évaluer le degré. Ces deux causes réunies ne permettent pas de juger si la relation d'intensité des différents rayons transmis par les milieux colorés est restée la même qu'avant la transmission, et par suite rendent impossible la comparaison directe des résultats obtenus ; 3° il est impossible d'isoler au moyen de cette méthode des faisceaux de lumière suffisamment étroits, pour parvenir à bien préciser la position maximum du phénomène étudié dans le spectre solaire : voilà pour les défauts de cette méthode. En revanche, comme il vient d'être dit, elle présente de grands avantages au point de vue analytique : elle n'affaiblit pas considérablement la lumière employée, et permet d'opérer sur des surfaces vertes de grandeur voulue ; par conséquent, les quantités d'acide carbonique décomposé étant considérables, l'analyse ne présente pas de difficultés ([2]).

([1]) La troisième méthode, celle des spectres de diffraction, la plus précise, et dont l'emploi serait du plus haut intérêt théorique, présenterait des difficultés expérimentales insurmontables, du moins pour le moment.

([2]) C'est pour cela que dans des recherches préalables, publiées en 1869 (voir *Botanische Zeitung*, 1869), j'ai eu recours à cette méthode des écrans colorés.

On évite tous les inconvénients qui s'attachent à la première méthode en isolant les faisceaux lumineux au moyen du prisme; dans ce cas, les résultats sont strictement comparables, l'effet produit ne dépendant que de la propriété spécifique des rayons [1]. Du reste cette méthode ne conduit à des résultats précis qu'à condition que le spectre employé soit pur, ce qui a lieu quand la fente ne dépasse pas une certaine largeur; mais, un spectre perdant en intensité ce qu'il gagne en pureté, il est évident que, pour disposer d'une lumière suffisamment intense, on est obligé d'opérer dans un spectre de petites dimensions. Il en résulte que les parties vertes exposées aux différents rayons du spectre devront nécessairement présenter une petite surface, et, par conséquent, les quantités d'acide carbonique décomposé deviendront si minimes qu'elles échapperont aux moyens ordinaires d'analyse gazométrique.

C'est ainsi que, dès le début de ces recherches, l'expérimentateur se trouve en face de ce dilemme : ou bien il est obligé d'élargir la fente, afin d'augmenter l'intensité lumineuse, et, dans ce cas, la méthode perd toute sa précision; ou bien il est forcé de chercher de nouvelles méthodes gazométriques, afin de pouvoir analyser de très-petites quantités de gaz [2].

---

(1) Et de la dispersion. L'influence de la dispersion sera discutée plus loin.

(2) Différents observateurs ont tâché d'éluder ces difficultés expérimentales de différentes manières. Les uns, comme M. Draper, ont préféré élargir la fente, afin d'augmenter l'intensité lumineuse et de pouvoir constater le phénomène d'émission de l'oxygène; les autres, comme M. N. Müller, de Minden), en expérimentant dans un spectre pur (à en juger d'après les détails mentionnés), n'ont pas pu constater le phénomène d'une manière directe. D'autres encore, comme M. Pfeffer, ont pensé tourner l'obstacle en substituant aux méthodes exactes de l'analyse chimique une vieille méthode de Dutrochet, dont l'insuffisance a été complétement démontrée, surtout par M. Van Tieghem. En outre, comme M. Pfeffer opérait dans un spectre impur, ses recherches, les dernières qui aient été faites

J'ai adopté la dernière alternative. J'ai tâché de modifier une des méthodes gazométriques actuellement en usage, afin de l'appliquer à ce cas spécial, l'analyse de très-petites quantités de gaz.

J'ai adopté la méthode de Doyère, parce qu'elle présente trois grands avantages qui ne se rencontrent dans aucune autre méthode : elle rend facile le transvasement des gaz, tant avant qu'après leur introduction dans le tube mesureur ; elle permet l'emploi de réactifs liquides, et elle dispense de l'emploi du baromètre et du thermomètre. Si j'ajoute que, dans toutes les opérations de l'analyse, les gaz ne rencontrent sur leur parcours ni robinet, ni mastic, j'aurai résumé les motifs qui m'ont décidé à donner la préférence à cette méthode ingénieuse. Du reste elle est d'un emploi trop général pour qu'il soit nécessaire de m'arrêter sur les détails. Les deux opérations principales, le transvasement des gaz et l'absorption par les réactifs, se faisant au moyen de la pipette, sur une cuve à mercure de forme spéciale, c'est sur cette partie de l'appareil que devait se porter mon attention. Pour mesurer avec précision de petits volumes de gaz, il faut employer comme mesureurs des tubes gradués dont le diamètre intérieur ne dépasse guère 2 à 3 millimètres. Il est évident que, dans ce cas, le bec de la pipette doit être formé par un tube si mince que toute manipulation avec l'appareil cesserait d'être possible en raison de son extrême fragilité.

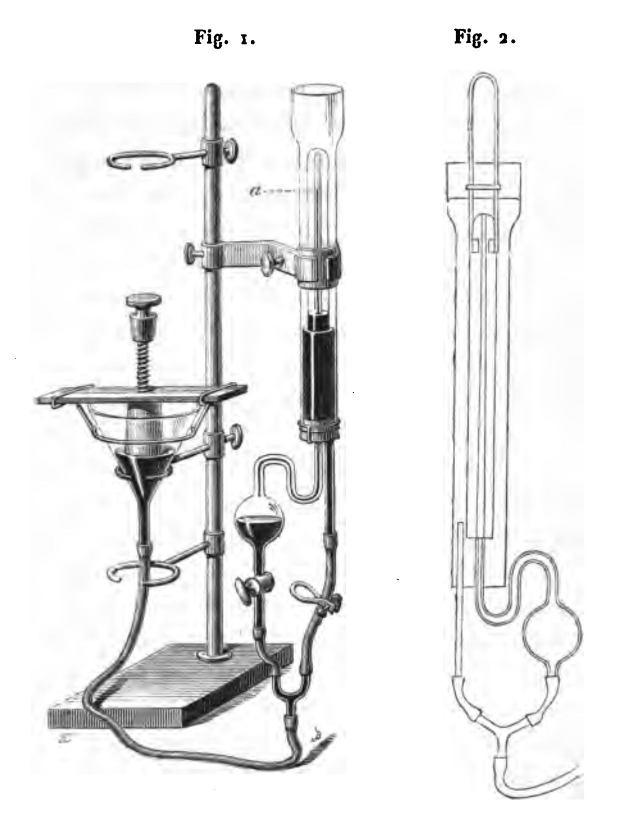
Afin d'écarter cet obstacle, j'ai eu l'idée de combiner la pipette et la cuve en un seul système rigide qui est représenté dans les *fig.* 1 et 2. Le cylindre en verre, évasé dans sa partie supérieure, correspond à la cuve

---

sur ce sujet, et qui semblent avoir mérité l'approbation générale des botanistes allemands, sont néanmoins les moins précises de toutes, étant entachées d'une double cause d'erreur, tant au point de vue analytique qu'au point de vue optique.

à mercure au fond de laquelle est fixé à demeure le bec très-effilé de la pipette. Cette cuve enveloppe comme un manchon le bec allongé de la pipette. Grâce à cette disposition du bec, et surtout grâce au peu de largeur de la

Fig. 1. Fig. 2.



partie rétrécie de la cuve qui rend impossible tout mouvement transversal du tube mesureur, ou de l'éprouvette contenant le gaz, et qu'on plonge dans le mercure environnant le bec, cet appareil, en apparence si fragile, ne l'est nullement. Le bec effilé de cette pipette, en effet, est beaucoup moins sujet à se casser que le bec plus fort de la pipette Doyère.

Pour effectuer le transvasement des gaz au moyen de la pipette Doyère, on est obligé d'aspirer ou de souffler ; dans mon appareil, le jeu des poumons est remplacé par la pression de la colonne mercurielle. A cet effet, la partie inférieure de la boule de la pipette communique, au moyen d'un tube en caoutchouc, avec un entonnoir en verre auquel on peut donner différentes positions sur le support commun de l'appareil; cet entonnoir, en même temps, est en communication directe avec le fond de la cuve à mercure (*fig.* 2), de sorte qu'on peut à volonté faire passer le mercure, tantôt droit dans l'entonnoir, tantôt en lui faisant traverser le corps de la pipette. C'est ainsi qu'on est mis à même de changer à volonté le niveau du mercure dans la cuve et dans la pipette, de faire agir la pression de la colonne mercurielle, soit dans un sens, soit dans un autre ; en un mot, d'aspirer le gaz dans la pipette ou de l'en chasser.

Ces dispositions étant connues, l'emploi de l'appareil est facile à concevoir : s'agit-il, par exemple, de mesurer avec précision quelques bulles de gaz recueillies dans une éprouvette, on opère comme il suit : on baisse l'entonnoir qui est vide, on transporte l'éprouvette contenant le gaz, en se servant d'une pince et de la cuiller de Doyère, sur la cuve; on la plonge jusqu'à ce que le bec de la pipette vienne toucher la partie supérieure de l'éprouvette (*fig.* 2). On ouvre le robinet (ou bien la pince), et tout le gaz passe dans la boule de la pipette ; on retire alors l'éprouvette et l'on met à sa place le tube mesureur rempli de mercure; cela fait, on fait passer l'excès de mercure de la cuve directement dans l'entonnoir, au moyen de la seconde branche du tube en caoutchouc; on monte l'entonnoir, on ouvre le robinet de la pipette, et le transvasement est accompli. On transporte le tube mesureur dans l'appareil Doyère, pour faire la lecture, en se servant du régulateur.

Mais la pipette Doyère ne sert pas uniquement de transvaseur, elle sert en même temps pour absorber les gaz par les réactifs liquides et c'est là même son emploi principal. Pour faire agir le réactif, il faut introduire le gaz dans la pipette, l'agiter pendant quelques instants et le transvaser dans le tube mesureur. C'est l'opération principale et en même temps la plus délicate de toute l'analyse. Il faut posséder un certain degré d'adresse pour arrêter le niveau du réactif juste au moment où il arrive à l'orifice du bec, afin que le réactif ne puisse pas pénétrer dans le tube mesureur ; et encore l'expérimentateur le plus habile n'est jamais sûr de son fait.

Dans mon appareil, cette opération se pratique facilement au moyen de la disposition suivante : on met d'abord l'entonnoir à une hauteur telle que, le robinet de la pipette étant ouvert, le réactif ne puisse pas atteindre l'orifice du bec, et s'arrête à quelque distance *a* (*fig.* 1). Mais, pour que la mesure du gaz soit faite avec toute la précision nécessaire, il faut que le réactif parvienne juste à l'orifice du bec, sans toutefois déborder dans le tube mesureur. On arrive à ce résultat en plongeant dans le mercure le petit pilon en ébonite ajusté, au moyen d'une vis micrométrique, à la plaque (de même substance) qui repose sur le bord de l'entonnoir (*fig.* 1) ; à mesure que le pilon s'enfonce, le niveau du mercure monte dans l'entonnoir, et en même temps le niveau du réactif monte dans le bec ; quand il est arrivé au bout, on ferme le robinet. C'est ainsi que cette opération délicate, la décantation, pour ainsi dire, du gaz, sans perte possible et sans irruption du réactif dans le tube mesureur, se pratique avec une facilité et une certitude de succès parfaitement indépendantes de l'habileté personnelle de l'observateur.

Les avantages que présente cet appareil peuvent être résumés ainsi :

I. Il tient lieu de deux appareils à la fois : c'est une

pipette-cuve. Grâce à cette disposition, la pipette perd sa fragilité et en même temps l'appareil entier exige très-peu de mercure, le diamètre du cylindre se réglant sur les dimensions du tube mesureur et la même quantité de mercure se trouvant tantôt dans la cuve, tantôt dans la pipette (dans l'entonnoir), c'est-à-dire dans la partie de l'appareil où l'on en a besoin ([1]).

II. Il rend toutes les opérations d'une netteté et d'une précision qui ne laissent rien à désirer, sans réclamer une habileté spéciale de la part de l'expérimentateur.

III. Il permet d'employer comme tubes mesureurs des tubes très-étroits, ce qui rend possible d'évaluer avec toute la précision voulue des $\frac{1}{1000}$ et même jusqu'à des $\frac{1}{10000}$ de centimètre cube ; c'est là le but principal que je me suis proposé d'atteindre.

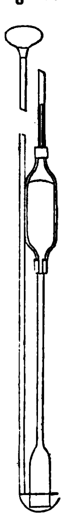
Le tube mesureur que j'employais pour les recherches suivantes était gradué en millimètres ; en le jaugeant au mercure j'ai trouvé qu'une division = 0,0075 de centimètre cube. En me servant de la lunette de Doyère, j'aurais pu facilement mesurer les $\frac{1}{100}$ de division ; mais je me contentai de mesurer les $\frac{1}{10}$, de sorte que je pouvais évaluer les 0,0007, et les résultats suivants sont exprimés en millièmes de centimètre cube. La seule objection qu'on pourrait faire de l'emploi de tubes mesureurs de ce calibre, c'est que la dépression capillaire du mercure doit intervenir considérablement ; mais, toutes les mesures se faisant dans le même tube, cette objection ne s'applique pas aux recherches suivantes où il n'était question que de mesures relatives. L'influence de la température sur la dépression capillaire était aussi négligeable dans les limites de tem-

([1]) Cette propriété d'exiger très-peu de mercure en fait un appareil portatif ; il suffirait de donner à la partie de l'appareil Doyère, où se fait la mesure des gaz, une réduction analogue pour en faire un appareil de voyage.

pérature où se faisait l'analyse. Du reste, il est évident que, pour des déterminations absolues, on n'aurait qu'à établir, par une recherche préalable, la constante de dépression mercurielle pour le tube employé.

Comme, dans mes expériences, j'avais affaire non-seulement à de petites quantités de gaz, mais encore à de petites quantités d'un mélange gazeux renfermant de

Fig. 3.



faibles proportions du gaz qu'il s'agissait de déterminer, j'étais obligé, à moins d'employer des tubes et des pipettes d'une longueur qui aurait rendu toutes les manipulations très-incommodes, de donner à mes tubes la forme qui est représentée sur la *fig.* 3. Le col du tube est gradué, et tout le tube jaugé en évaluant le poids du mercure correspondant à un certain nombre de divisions. La partie supérieure est cylindrique (au lieu d'être sphéroïdale comme dans les tubes de Doyère), afin de rendre le diamètre de la cuve, et par conséquent la quantité de mercure, aussi petits que possible. La partie inférieure du tube est

évasée, afin de pouvoir contenir le gaz qui pourrait être déplacé par le bec de la pipette, si l'on venait trop brusquement enfoncer le tube mesureur sous le mercure ; en même temps cet évasement permet de trouver facilement, en tâtonnant, le bec de la pipette, qui se trouve naturellement toujours au-dessous du niveau du mercure [1]. Les opérations analytiques étant connues, considérons maintenant les conditions physiques et physiologiques qu'il était nécessaire de remplir, afin de donner à l'expérience toute la précision nécessaire. La pièce où se faisaient les expériences étant à la hauteur du sol, du côté sud-ouest, on pouvait embrasser un horizon plus étendu en plaçant l'héliostat sur une colonne construite à quelque distance de la fenêtre. L'appareil était un héliostat Silbermann, grand modèle, de Duboscq. Le faisceau de lumière réfléchie par le miroir de l'héliostat était projeté sur une lentille de 13 centimètres d'ouverture, adaptée au volet. Presque au foyer des rayons convergents envoyés par la lentille, se trouvait une fente de S' Gravesend dont la largeur ne dépassait guère 1 millimètre. Afin de rendre la pièce où se faisaient les expériences parfaitement obscure, on disposait, entre la lentille et la fente, un cône, en carton noirci en dedans, qui interceptait la lumière diffuse. Sur le trajet du faisceau lumineux, derrière la fente, se trouvaient encore une lentille et un prisme à sulfure de carbone. C'est en approchant ou en éloignant cette dernière lentille qu'on arrivait à donner au spectre projeté sur un écran les proportions voulues. Pour juger de la pureté du spectre, on interposait

[1] Pour rendre cette opération, qui est la seule qui exige un peu d'habileté de la part de l'expérimentateur, parfaitement indépendante de cette habileté personnelle, il suffirait de donner à la partie évasée du tube des dimensions correspondant exactement à la partie rétrécie de la cuve. Dans ce cas, pourvu que le bec soit bien centré, l'opération se ferait sans aucun tâtonnement. Du reste, un peu de pratique avec l'appareil suffit pour convaincre que ces précautions sont à peine nécessaires.

sur le passage lumineux une cuve à faces parallèles contenant une dissolution de chlorophylle. Le spectre était considéré comme suffisamment pur quand *toutes les bandes* de cette substance étaient parfaitement définies. Du reste, l'écran étant strictement au foyer, on pouvait même entrevoir la ligne D, et, en rétrécissant un peu la fente, on voyait apparaître les lignes B, C, E, F, G ; au contraire, à mesure qu'on élargissait la fente, on voyait disparaître les bandes d'absorption du milieu, tandis que la bande caractéristique de la chlorophylle, entre B et C, devenait diffuse ([1]). La hauteur de l'image spectrale était environ de 8 à 10 centimètres. Je n'ai pas déterminé l'intensité lumineuse du spectre ainsi obtenu, mais un calcul approximatif (c'est-à-dire en ne tenant pas compte de la déperdition de la lumière, par suite des diverses réflexions et de l'absorption subie par le rayon sur son passage) permettait d'admettre que la lumière était réduite à $\frac{1}{6}$ de la lumière solaire directe.

Les conditions physiologiques dans lesquelles il était nécessaire de se placer, afin d'obtenir des résultats auxquels on pouvait se fier, peuvent être résumées ainsi : exposer à une lumière aussi intense que possible des parties vertes de nature identique. De prime abord, on pourrait supposer qu'il serait indifférent de placer dans un spectre étendu des surfaces vertes considérables, ou bien d'exposer des surfaces plus petites à un spectre plus intense, pourvu qu'on utilisât toute la lumière disponible ; mais il n'est pas difficile de démontrer que le résultat obtenu dans l'un et l'autre cas serait bien différent. Il faut toujours avoir en vue que, dans tout organe vert exposé à la lumière, deux phénomènes inverses ont lieu à la fois :

([1]) Telle était la constitution du spectre, quand la fente avait 2 millimètres de largeur. M. Pfeffer employait une fente de 3 millimètres, ce qui suffit pour expliquer les résultats de ses expériences.

la réduction de l'acide carbonique par suite de la fonction chlorophyllienne, et la formation de l'acide carbonique, par suite de la respiration ; quand l'intensité lumineuse dépasse un certain minimum, ces deux fonctions peuvent arriver à un équilibre, et enfin la seconde peut prendre le dessus et masquer les résultats de la première. Mais, la respiration étant en rapport direct avec la surface (ou plutôt avec la masse de l'organe), il est facile de comprendre qu'on se placerait dans des conditions plus favorables pour obtenir des résultats plus évidents, en faisant agir une lumière intense sur une petite surface, qu'en agissant en sens contraire.

Les belles recherches de M. Boussingault ayant démontré qu'on pouvait expérimenter sur des feuilles détachées de la plante ou sur des morceaux de même feuille, j'ai cru me placer dans les conditions les plus favorables pour obtenir des résultats strictement comparables en me servant de morceaux de surface égale taillés dans une même feuille. Pour qu'une feuille puisse satisfaire à ces conditions, elle doit être parfaitement homogène, tant par rapport à la coloration que par rapport à la nervation, et présenter en même temps une surface assez considérable pour qu'on puisse la couper en 5 ou 6 parties égales. Ce n'étaient pas là encore toutes les conditions qu'on avait droit d'exiger d'une feuille servant à l'expérience. La respiration étant, comme il vient d'être dit, en rapport avec la masse de la feuille, il y avait avantage à donner la préférence à des feuilles aussi minces que possible. Il y avait même double avantage à diminuer autant que possible le volume de la feuille, car on ramenait ainsi à un minimum les phénomènes de diffusion, de simple absorption de l'acide carbonique par les fluides des cellules qui, sans cela, pourraient intervenir et modifier les résultats. En effet, dans les conditions où je me suis placé, cette cause d'erreur pouvait être négligée comme ne dépassant pas les limites d'erreur dont était sus-

ceptible la méthode employée. De toutes les feuilles qui se trouvaient à ma disposition, les feuilles de bambou semblaient répondre aux conditions qui viennent d'être imposées, de la manière la plus complète. Elles présentaient une faible épaisseur et une grande uniformité de surface et de teinte, unies à des dimensions telles qu'on pouvait, en enlevant le nerf médian et les parties basales et apicales de la feuille, la couper en morceaux de dimensions nécessaires. En général, la surface de chacun était de $0^{m}, 10$; elle variait un peu d'une expérience à l'autre, suivant la grandeur de la feuille, mais les morceaux employés dans une même expérience étaient strictement égaux.

Les morceaux de feuille étaient introduits dans des éprouvettes dont le diamètre intérieur était de 10 à 12 millimètres. Les éprouvettes, remplies d'abord de mercure, étaient remplies, par déplacement, jusqu'à une ligne marquée sur le verre, par un mélange préparé d'avance dans un petit gazomètre, et contenant de l'air avec addition de 5 pour 100 (environ) d'acide carbonique. En même temps, on remplissait du même mélange gazeux une éprouvette témoin, de même grandeur, qui servait pour l'analyse précise du mélange employé. Les éprouvettes renversées sur une cuve à mercure étaient maintenues dans une position verticale au moyen d'un support de forme spéciale. Au lieu de pinces, de petites plaques mobiles en bois, doublées de liége, venaient appuyer sur les éprouvettes de haut en bas, en les pressant contre le fond de la cuve muni d'une plaque en caoutchouc. Cette disposition permettait de donner aux éprouvettes toutes les positions possibles dans le spectre, de les serrer l'une contre l'autre, ou de les espacer en laissant les intervalles nécessaires. La petite batterie d'éprouvettes étant placée devant l'écran sur lequel se projetait le spectre, on faisait approcher ou reculer la lentille pour arriver à faire coïncider les dimensions du spectre avec la surface verte exposée, afin d'utiliser toute

la lumière disponible. Pour éviter les effets de diffusion de lumière latérale, les éprouvettes étaient séparées par des cloisons de carton noirci, de sorte que chaque morceau de feuille ne recevait que les rayons qui lui étaient destinés. Les éprouvettes étaient exposées dans le spectre comme il suit : la première était dans le rouge extrême, qui n'est pas absorbé par la chlorophylle, la seconde occupait la partie du rouge entre B et C, qui correspond à la bande d'absorption caractéristique de la chlorophylle ; la troisième, dans l'orangé, dans la partie correspondant à la seconde bande d'absorption ; la quatrième, dans la partie jaune, qui correspond au maximum d'intensité lumineuse (près de D, et, par conséquent, non loin de la troisième bande) ; la cinquième, dans le vert, un peu à gauche de la quatrième bande d'absorption de la chlorophylle. Les éprouvettes étant disposées ainsi, elles présentaient les couleurs correspondant aux parties du spectre qu'elles occupaient, la première, celle du rouge extrême, étant presque obscure. Mais venait-on à placer devant l'œil ou devant la fente une cuve à faces parallèles, contenant une solution de chlorophylle, que l'aspect de cette série d'éprouvettes changeait complétement : c'est la première qui se présentait (par un effet de contraste) d'un rouge assez vif, tandis que la bande placée entre B et C semblait parfaitement noire ; quant aux suivantes, elles continuaient à présenter les nuances correspondant aux parties du spectre qu'elles occupaient.

L'exposition à la lumière du spectre durait environ six heures. Il serait inutile de préciser davantage le temps d'exposition pour chaque expérience, les journées n'étant pas, à de rares exceptions près, parfaitement sereines, de sorte que, pour arriver à des chiffres absolus, il faudrait tenir compte des courts intervalles où le soleil était voilé.

Après l'insolation, on retirait rapidement, au moyen du transvaseur, les gaz des éprouvettes, afin d'éviter l'effet

inverse de la respiration qui se produisait tant que le gaz restait en présence des parties vertes, et l'on procédait à l'analyse[1]. On mesurait d'abord les volumes de gaz retirés des éprouvettes; la composition du mélange employé étant déterminée d'avance sur le gaz de l'éprouvette témoin, on pouvait facilement calculer ce que chaque éprouvette contenait d'acide carbonique avant l'insolation. En traitant les gaz retirés des différentes éprouvettes par la potasse caustique (au moyen de la pipette), on arrivait à connaître la quantité d'acide carbonique qui s'y trouvait après l'exposition au spectre et, par conséquent, la différence, c'est-à-dire la quantité d'acide disparu ou apparu pendant l'expérience. Les recherches de M. Boussingault ayant prouvé que le volume de l'oxygène apparu correspond, à quelques millièmes près, au volume de l'acide carbonique disparu, et que, par conséquent, le volume total, avant et après l'insolation, reste sensiblement le même, ces différences entre les quantités d'acide carbonique calculées et celles déterminées par absorption après l'insolation, représentaient les quantités d'acide carbonique décomposées ou produites durant l'expérience. Une différence en moins signifiait qu'il y avait eu décomposition d'acide carbonique; une différence en plus signifiait qu'il n'y avait pas eu de décomposition, ou du moins que la fonction inverse, la respiration, l'emportait sur la décomposition. La plus grande quantité d'acide carbonique disparue qui a pu être constatée était de 462^{cc}; la plus grande quantité d'acide carbonique apparue $= 144^{cc}$. Passons maintenant en revue les sources d'erreur qui sont inhérentes à la méthode, et tâchons d'évaluer à quel point elles pourraient

---

(1) Cette opération de transvasement des gaz sans aucune perte se faisant si aisément, on pourrait, au besoin, faire agir les surfaces vertes sur un même volume de gaz pendant plusieurs journées, afin de rendre les résultats plus tranchés.

influencer les résultats obtenus (¹). Les différences d'acide carbonique, avant et après l'expérience, servant de mesure du phénomène étudié, toute cause pouvant avoir pour résultat une perte ou bien une production d'acide carbonique devait être envisagée comme source d'erreur. Une certaine quantité d'acide carbonique pouvait être absorbée par la feuille. Cette quantité pouvait être évaluée ainsi : le poids de 10 centimètres carrés de feuille de bambou étant 0gr,06, et après une dessiccation à 110 degrés 0gr,03, une surface de feuille pareille contenait, par conséquent, 0,03 de centimètre cube d'eau. La pression partielle de l'acide carbonique dans les éprouvettes étant de 0,01 jusqu'à 0,06 d'une atmosphère, la quantité de ce gaz dissoute par le morceau de feuille ne devait pas dépasser 0,0003 jusqu'à 0,0018 de centimètre cube, et par conséquent pouvait être considérée comme ne dépassant pas les limites d'erreur admissibles.

La seconde source d'erreur qu'il serait impossible d'éliminer consistait dans la production de l'acide carbonique par la feuille pendant le temps qu'on mettait à remplir ou à vider les éprouvettes contenant les morceaux de feuille. Quoique ces opérations, qui se faisaient à une lumière diffuse assez faible, ne durassent pas plus d'un quart d'heure, cependant, afin d'éliminer toute influence de cette source d'erreur sur les quantités relatives d'acide carbonique retrouvées dans les éprouvettes, je prenais la précaution de vider les éprouvettes dans le même ordre qu'elles avaient

(¹) Il est presque superflu de mentionner qu'il ne sera question que des sources d'erreur inhérentes aux conditions spéciales de l'expérience, toutes les règles générales de la méthode gazométrique étant strictement observées. C'est ainsi que la mesure des gaz se faisait toujours dans l'appareil Doyère, en se servant de son régulateur; que les gaz, après le traitement par la potasse caustique, étaient transvasés au moyen d'une pipette dont les parois étaient humectées de quelques gouttelettes d'eau, afin de mesurer les gaz saturés de vapeur d'eau, etc., etc.

été remplies, de sorte que, toutes les portions de gaz analysées étant restées le même intervalle de temps en présence des parties vertes, les résultats obtenus étaient strictement comparables.

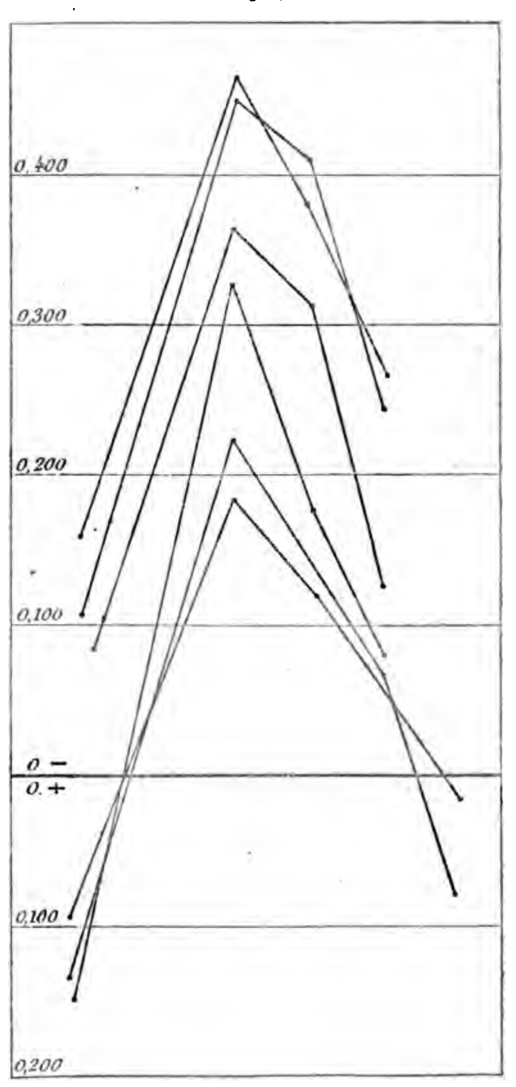
C'est ainsi que la règle principale de toute induction scientifique exigeant que toutes les conditions d'expérimentation, à l'exception d'une seule, celle dont on cherche l'effet (dans le cas présent, l'influence spécifique des différents rayons du spectre), soient identiques, était satisfaite, du moins autant que cela est possible dans des expériences sur des corps vivants.

La *fig.* 4 présente, sous une forme graphique, les résultats de six séries d'expériences. Cette forme graphique nous permet de juger facilement du degré de confiance que peut inspirer la méthode d'analyse employée. Les cinq ordonnées, correspondant aux cinq points du spectre occupés par les éprouvettes, représentent, sur une double échelle, des colonnes d'acide carbonique (disparu ou apparu) dans le col de mon tube mesureur, vues à l'œil nu, tandis que, si j'avais voulu leur donner les dimensions qu'elles présentaient vues à travers la lunette dont je faisais usage, j'aurais dû les présenter sur une échelle 5 fois plus grande que celle de la figure. Ces considérations suffisent pour écarter tous les doutes sur le degré de précision dont la méthode est susceptible; elles démontrent suffisamment que les données représentées sur la figure sont bien des quantités réelles, tangibles, faciles à constater, et non pas le produit de calculs arithmétiques, comme cela arrive souvent dans des recherches de ce genre ([1]).

([1]) Cette remarque est provoquée, d'une part, par l'opinion avancée avec plus d'autorité que de savoir par M. Sachs, que des recherches de ce genre n'inspirent d'avance aucune confiance, vu l'impossibilité d'évaluer de si petites quantités de gaz; et d'un autre côté, par la pratique de certains observateurs (comme M. Pfeffer) d'exprimer les résultats de leurs analyses en centièmes de centimètre cube, tandis que les conditions de l'expérience garantissent à peine des dixièmes.

La ligne marquée o correspond à un état de choses tel.

Fig. 4.



que les deux fonctions, la décomposition et la production

de l'acide carbonique, sont strictement équilibrées, et que, par conséquent, l'effet de la feuille sur l'atmosphère ambiante est nul. Les ordonnées positives (au-dessus de la ligne o), présentent les quantités d'acide carbonique décomposé; les ordonnées négatives, les quantités d'acide apparu. Les distances des cinq points *a*, *b*, *c*, *d*, *e* sur l'axe des abscisses sont égales et arbitraires.

L'objet principal de ces recherches étant la comparaison de la courbe de décomposition avec la courbe d'absorption de la lumière par la chlorophylle, il fallait faire subir à ces données, fournies par l'expérience, de légères modifications, afin de les ramener, au moyen de calculs fort simples, à une forme strictement comparable aux données de l'analyse spectroscopique de la chlorophylle. Les expériences ont été faites au moyen d'un prisme à sulfure de carbone, tandis que l'étude spectrale de la chlorophylle a été faite au moyen d'un spectroscope ordinaire à prisme de flint. Il fallait donc rapporter les résultats obtenus au moyen du premier prisme au spectre du second. Ensuite, il ne faut pas oublier que, pour se faire une idée juste du travail produit par les radiations solaires, il ne suffit pas de prendre en considération les quantités d'acide carbonique dont l'analyse constate la disparition d'une manière directe, il faut toujours tenir compte du phénomène inverse de la respiration. Il est évident que, dans les cas où l'analyse n'accuse pas de disparition directe et constate même une apparition de l'acide carbonique, la décomposition aurait pu avoir lieu, mais elle serait masquée par la réaction inverse. Pour arriver à connaître les vraies quantités d'acide décomposé, il faut ajouter aux quantités données par l'analyse les quantités d'acide que la même surface de feuille *aurait produites*, si elle était soustraite à l'influence de la lumière. Ce n'est que la somme de ces deux quantités qui fournit la vraie mesure du travail produit par la radiation. Afin de pouvoir introduire cette cor-

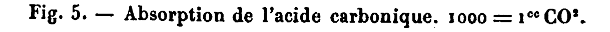
rection dans le calcul des résultats, j'ai déterminé dans plusieurs expériences les quantités d'acide carbonique produites par suite de la respiration à l'obscurité, par des surfaces de feuilles de mêmes dimensions que celles qui étaient exposées à la lumière. Cette quantité a été en moyenne de 22 centimètres cubes. En ajoutant ce chiffre aux quantités d'acide carbonique dont l'analyse constate la disparition dans un certain nombre d'éprouvettes, en retranchant de ce chiffre les quantités d'acide dont l'analyse constate l'apparition dans d'autres éprouvettes, on arrive à une plus juste mesure de l'intensité relative du phénomène dans les différentes régions du spectre. En multipliant les nombres ainsi obtenus par les coefficients de dispersion relatifs des deux prismes (1), et en les exprimant par des ordonnées placées dans les positions occupées dans le spectre par les éprouvettes, on obtient la ligne *aa'bcde* de la *fig.* 5 (2). La ligne *mn* présente ce qu'on pourrait appeler le *zéro relatif*, c'est-à-dire un état de choses où les deux fonctions inverses sont parfaitement équilibrées, de sorte que l'expérimentation ne constate ni accroissement ni disparition du gaz acide carbonique. La ligne horizontale d'en bas, qui porte les divisions de l'échelle spectroscopique en même temps que les lignes principales de Fraunhofer, correspond au *zéro absolu*, c'est-à-dire que la quantité d'acide carbonique apparue étant égale à celle produite, à égalité de surface verte, à l'obscurité, on est nécessairement obligé d'admettre que l'effet lumineux est nul. Entre ces deux lignes,

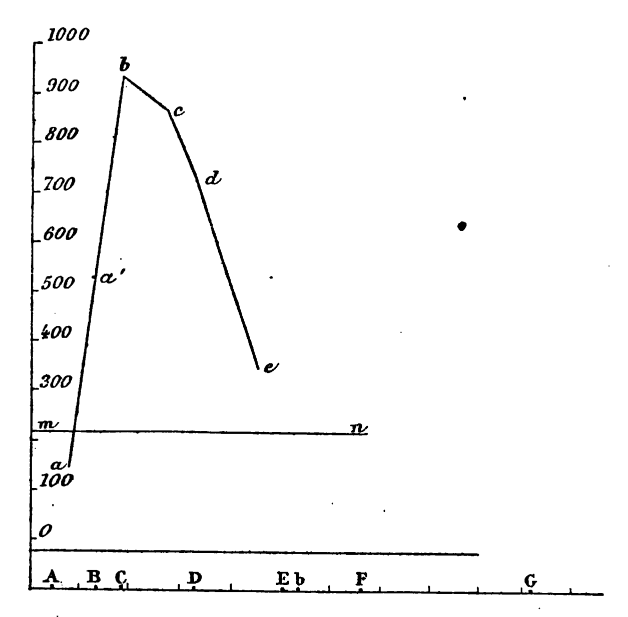
---

(1) Je me suis servi, pour les indices de réfraction du sulfure de carbone, des chiffres de M. Gladstone (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 117.

(2) Les deux éprouvettes *a* et *a'* correspondent à la partie rouge extrême du spectre : seulement, dans trois expériences (*a*), elles étaient placées du côté gauche ; dans trois autres expériences (*a'*), du côté droit de cet espace.

le zéro absolu et le zéro relatif, l'absorption directe constate une production d'acide carbonique; mais le calcul indique une décomposition égale à la différence entre la quantité indiquée par l'analyse et celle qui devrait se produire, si la feuille était parfaitement soustraite à la lumière, si elle se trouvait à l'obscurité. L'effet de la lumière est, par conséquent, accusé d'abord d'une manière indirecte par une


Fig. 5. — Absorption de l'acide carbonique. 1000 = 1cc CO^2.



production moindre de l'acide carbonique, et ce n'est que du moment où l'influence du rayonnement devient assez intense qu'elle peut être constatée d'une manière directe par la disparition de l'acide carbonique, par l'apparition de l'oxygène.

Afin de pouvoir comparer cette courbe, qui représente l'effet produit par la lumière sur la décomposition, avec le spectre d'absorption de la chlorophylle, j'ai dû soumettre

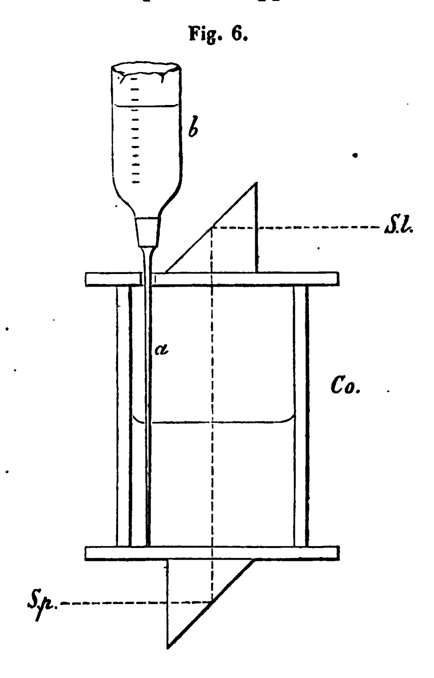
cette dernière à une étude plus approfondie. Dans mes recherches spectroscopiques sur la chlorophylle, j'ai eu l'occasion d'insister sur l'insuffisance de la méthode généralement en usage, de caractériser les pigments par un spectre correspondant à une épaisseur de couche, ou bien à une concentration quelconque ([1]). On comprend bien ce qu'une méthode pareille a d'arbitraire. Il est évident que ce n'est que l'ensemble de toutes les images spectrales présentées par une substance (à différentes épaisseurs de couches, ou à différentes constructions) qui constitue son vrai caractère optique. Pour se faire une idée nette de la marche des rayons lumineux au sein de la substance soumise à l'étude, on est donc obligé de suivre le phénomène de l'absorption depuis le commencement jusqu'à la fin, et la manière la plus facile d'arriver à ce résultat consiste à varier par degrés l'épaisseur de la couche liquide. Je me servais à cet effet de l'appareil suivant (*fig.* 6). Il est composé d'un tube cylindrique *Co* dont les deux bords sont rodés à l'émeri. Deux plaques en verre de glace viennent s'appliquer aux deux bouts du tube; ces deux plaques, qui sont maintenues dans leurs positions au moyen de bandelettes de caoutchouc ou au moyen d'un frein en ébonite muni de vis, portent des prismes à réflexion totale, collés au centre des deux plaques. Un faisceau de lumière *Sl* vient-il à tomber normalement sur la face de l'un des prismes, il est réfléchi; il traverse en sens vertical le cylindre qui sert de cuve pour le liquide coloré, et, après avoir subi une seconde réflexion, continue à cheminer dans une direction parallèle à sa direction initiale, pour venir tonber sur la fente du spectroscope *Sp*. Le liquide arrivant dans la cuve d'une burette graduée de diamètre

---

([1]) *L'Analyse spectroscopique de la chlorophylle.* Saint-Pétersbourg, 1871 (en langue russe).

beaucoup moindre que le diamètre de la cuve, on arrive à mesurer avec une grande précision l'épaisseur de la couche traversée par le rayon de lumière. Il suffit pour cela de relever les divisions de la burette et d'établir une fois la relation des deux diamètres. Un petit détail de construction rend l'emploi de l'appareil très-commode. La

Fig. 6.



burette est munie d'un petit ajutage *a* qui entre par un petit trou dans la plaque supérieure et vient toucher le fond de la cuve. Dans sa partie supérieure, la burette est fermée par un tube en caoutchouc qui se divise en deux branches, dont une communique avec l'atmosphère et l'autre avec une poire en caoutchouc qu'on a soin de comprimer pour en faire un aspirateur. Les deux branches étant munies de pinces de Mohr, l'observateur est mis à même, en les serrant tour à tour, de faire couler le

liquide dans la cuve, ou bien de l'aspirer dans la burette, en un mot, d'augmenter ou de diminuer à volonté l'épaisseur de la couche colorée, ce qui est parfois très-important, car il arrive souvent qu'on désire revenir sur ses pas pour vérifier une observation délicate, comme, par exemple, la détermination du point de jonction de deux bandes voisines.

Les points essentiels à noter étaient les points d'apparition et les points de jonction des bandes d'absorption. Le degré d'extinction de la lumière, c'est-à-dire le degré de noirceur des bandes et des intervalles entre les bandes, était estimé d'une manière approximative. Pour faciliter l'observation et en même temps la rendre plus précise, l'oculaire de mon spectroscope est muni d'une fente mobile; cette disposition, en permettant d'isoler les régions du spectre soumises à l'observation, élimine les parties du spectre dont l'éclat rendrait l'œil moins sensible aux légères différences d'intensité dans les parties sujettes à l'absorption. En notant les spectres consécutifs d'une solution alcoolique de chlorophylle sur du papier quadrillé, en les réunissant par un tracé général, on obtient la *fig.* 7, dans laquelle l'axe des abscisses correspond à l'échelle du spectroscope ; l'axe des ordonnées représente les épaisseurs croissantes de la couche liquide exprimée en millimètres ([1]).

Cette figure donne une idée bien nette de l'intensité relative à l'absorption dans les différentes régions du spectre : elle démontre le rôle secondaire des bandes dans l'orangé, le jaune et le vert ([2]). Un coup d'œil jeté sur les

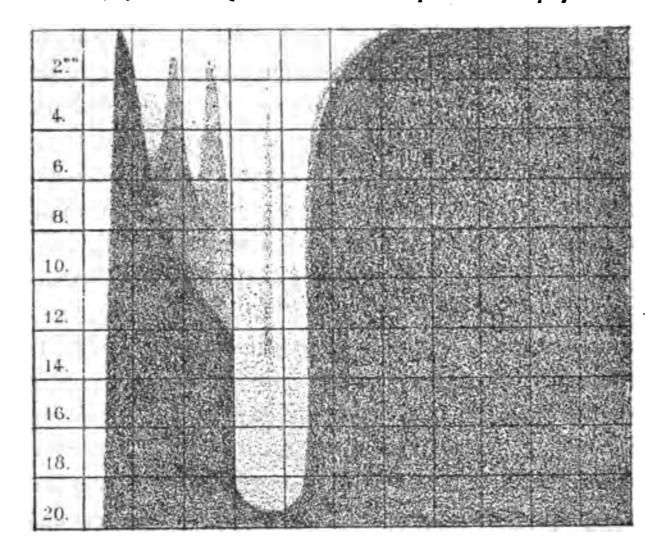
---

([1]) Au moyen d'un appareil microscopique fort simple, j'ai pu constater que le spectre d'une graine de chlorophylle vivante ne diffère pas essentiellement du spectre des dissolutions, et que, par conséquent, les résultats obtenus pour ces dernières s'appliquent à la première (voir *Atti del Congresso internazionale botanico tenuto in Firenze*, 1874, p. 111).

([2]) Les rayons de la partie rouge extrême subissent aussi une extinction

deux figures superposées en regard suffit pour convaincre de la coïncidence entre l'absorption de la lumière et la décomposition de l'acide carbonique, entre l'énergie absorbée et le travail produit. En effet, dans le rouge extrême, où l'absorption est presque nulle, la décomposition est au minimum ; dans la région comprise entre les

Fig. 7. — Absorption de la lumière par la chlorophylle.



lignes B et C se trouvent les deux maxima, tandis que dans l'orangé, le jaune et le vert, les deux effets vont en décroissant; abstraction faite des maxima d'absorption secondaire correspondant aux bandes du milieu, on peut considérer la coïncidence comme parfaite, quant à la partie moins réfrangible du spectre. Mais il n'en est pas de même pour la

---

assez considérable si on la compare aux mêmes rayons d'un faisceau qui n'a pas traversé la chlorophylle. Ce n'est que par suite d'un effet de contraste avec la bande parfaitement noire à sa droite, que cette partie du spectre semble ne pas diminuer, et même, comme le prétendent certains observateurs, accroître en éclat.

partie plus réfrangible. Dans cette partie, l'absorption est très-vive, tandis que le phénomène de décomposition est très-faible, comme le constatent, d'une manière unanime, tous les expérimentateurs. Ce résultat pourrait être attribué, du moins en partie, à l'extrême dispersion de cette portion du spectre, ou bien à l'extrême extinction des rayons bleus par les écrans de cette couleur; mais, d'une autre part, cet effet se prête à une explication théorique, c'est-à-dire tenant à la nature même du phénomène, et non pas aux causes d'erreur inhérentes aux méthodes employées.

II. — Discussion des résultats obtenus.

Passons maintenant en revue les hypothèses qui ont été avancées, les questions qui ont été soulevées au sujet de la nature intime de cette relation entre la radiation solaire et la décomposition de l'acide carbonique. L'importance de ce phénomène pour l'existence de la vie sur notre planète justifie bien une pareille étude; en effet, une foule de questions se présentent à l'esprit, du moment où l'on songe à préciser ses idées sur le lien intime qui doit rattacher le phénomène étudié à sa cause première, à l'énergie rayonnante du soleil. Quels sont les rayons qui produisent le maximum d'effet? En vertu de quelle qualité inhérente aux différents rayons le phénomène se produit-il? Doit-on attribuer cet effet aux rayons chimiques ou actiniques des auteurs? Cette influence de la lumière ne serait-elle pas proportionnelle à son intensité lumineuse, c'est-à-dire à son influence sur la rétine, ou bien dépendrait-elle plutôt de l'énergie, de la force vive du rayonnement, mesurée par ses effets calorifiques? Dépendrait-elle uniquement de l'absorption élective de la chlorophylle? ou bien le phénomène en question serait-il le résultat, l'effet simultané de plusieurs de ces influences à la fois? Enfin ces rayons absorbés par la chlorophylle ne joueraient-ils pas quelque

rôle spécial indépendamment de leur propriété d'être absorbés par cette substance? Après avoir discuté toutes ces questions, nous tâcherons de résumer l'état actuel de cette question et d'esquisser la marche à suivre dans les recherches à venir.

1° *Quels sont les rayons qui produisent le maximum de décomposition,* c'est-à-dire quelle est la longueur d'onde des rayons qui produisent cet effet? Quoique certains auteurs (notamment M. Sachs, dans son Traité de Botanique) se croient en état de donner à cette question une réponse affirmative, il est évident que leur assertion provient uniquement de leur ignorance des conditions du problème, et que l'état actuel de nos connaissances n'autorise pas une pareille réponse. En effet, les résultats obtenus par la méthode du spectre prismatique ne sont pas de nature à fournir une réponse directe à cette question (les résultats obtenus par la méthode des écrans le sont encore moins). L'effet produit par un certain faisceau du spectre prismatique, sur une surface verte, ne saurait être attribué uniquement à la nature des rayons qui le composent, car dans cet effet intervient encore l'influence de la dispersion relative des différentes parties du spectre. Ce n'est qu'après avoir éliminé cette dernière cause que nous pouvons en toute sécurité attribuer l'effet total à la nature même du rayonnement. Pour arriver à ce résultat, il faudrait faire l'expérience dans un spectre des réseaux, c'est-à-dire dans un spectre de longueur d'onde; mais pour le moment une expérience pareille serait à peine réalisable. A défaut d'expérience directe, on pourrait peut-être y suppléer par le calcul et, en tenant compte de la dispersion relative, modifier les résultats obtenus pour le spectre prismatique, de manière à les rapporter au spectre normal, c'est-à-dire de longueur d'ondes. Mais il est évident que ce genre de

---

(1) Comme cela a été fait par M. Lundkwist pour rapporter au spectre

calcul implique l'idée que l'effet dans les différentes régions du spectre est continu (comme l'effet calorifique ou l'effet lumineux); il ne pourrait donc s'appliquer de la même manière à un effet discontinu, propre à certains faisceaux, manquant à d'autres; à un effet, par exemple, dépendant uniquement de l'absorption élective de la chlorophylle. Il est donc certain qu'avant de rechercher quelle est la longueur d'onde des rayons qui produisent le maximum d'effet, il faut nécessairement savoir en vertu de quelles propriétés inhérentes aux rayons le phénomène se produit; car ce n'est qu'après avoir vidé cette question qu'on pourrait rapporter les résultats au spectre normal, ce qui constitue le moyen unique de trouver la relation entre le phénomène et la longueur d'onde. Cela nous conduit donc à la discussion des questions suivantes qui ont été posées plus haut.

2° *L'action de la radiation solaire dans le phénomène est-elle proportionnelle à son intensité lumineuse* (¹)? Cette proportionnalité est encore généralement admise par les botanistes. Ils arrivent à cette conclusion en se basant sur les recherches de Draper et de Pfeffer, qui ont trouvé le maximum de décomposition dans le jaune, c'est-à-dire dans les rayons qui présentent le plus grand éclat lumineux. Les résultats obtenus par Draper et Pfeffer sont faciles à expliquer, en tenant compte des conditions optiques dans lesquelles se sont placés ces expéri-

---

normal les résultats obtenus par M. Lomonsky pour la distribution de la chaleur dans le spectre prismatique (voir *Pogg. Ann.*, 1875, p. 146).

(¹) La notion de rayons chimiques (ou actiniques, comme les appellent certains auteurs) étant parfaitement abandonnée depuis qu'on a pu démontrer que différents phénomènes photochimiques dépendent de rayons différents, j'ai cru inutile de discuter cette question. Il suffit de dire que toutes les expériences faites jusqu'à ce jour démontrent d'une manière unanime que les rayons bleu violet et ultra-violet (auxquels on donnait le nom de *chimiques*) ont très-peu d'effet dans le phénomène en question.

mentateurs. Draper employait un faisceau de $\frac{3}{4}$ de pouce diamètre; Pfeffer une fente de 3 millimètres. Or, toutes les fois qu'on fait l'expérience dans un spectre aussi impur, on s'expose à trouver le maximum dans la région jaune vert, par suite d'une accumulation d'effet dû à l'empiétement des différents rayons ([1]).

Les expériences de Draper et de Pfeffer (ces derniers surtout, à cause de la méthode employée) ne sauraient donc être invoquées comme étant en contradiction avec les résultats qui viennent d'être exposés, et qui du reste présentent un accord parfait avec mes expériences antérieures faites au moyen d'écrans colorés, et avec celles de M. N. Müller.

Le fait de la coïncidence entre le maximum d'éclat lumineux et le maximum de décomposition étant démenti par l'expérience, il serait inutile de discuter ici les vues théoriques qui ont été exposées à ce sujet, si ce n'est pour indiquer l'opinion avancée par M. Sachs dans une petite Note qui a la prétention de préciser les idées des botanistes sur ce sujet. Tout en considérant que le fait de la coïncidence est parfaitement établi par les expériences de Pfeffer, dont nous venons de voir la valeur, il émet cette idée bizarre,

---

([1]) Du reste, dans ma première Note sur ce sujet, publiée dans la *Gazette botanique allemande* de 1869, j'ai appelé l'attention des expérimentateurs sur cette cause d'erreur, dans les expériences de M. Draper, de sorte que M. Pfeffer aurait bien pu éviter de retomber, après plus de trente ans, dans la même erreur. M. Pfeffer, il est vrai, invoque en sa faveur le fait que, malgré son impureté, son spectre laissait entrevoir la bande caractéristique de la chlorophylle, et que, néanmoins, le maximum d'évolution de bulles de gaz se trouvait dans la partie jaune du spectre, et par conséquent ne correspondait pas à la bande d'absorption de la chlorophylle. Mais rien n'est plus facile que de démontrer que ce raisonnement est complétement faux (comme je le fais voir en détail dans mon livre). Cette coïncidence existe dans un spectre pur, mais elle ne peut pas et elle ne doit pas exister dans un spectre aussi impur que l'était celui dont se servait M. Pfeffer; dès lors, le résultat obtenu par cet observateur était à prévoir.

que la coïncidence est accidentelle, qu'on ne saurait lui donner aucune explication rationnelle et que c'est l'effet d'un pur hasard (¹)!

Cette notion de l'existence d'une proportionnalité entre l'effet de la lumière sur la rétine et son effet sur la fonction chlorophyllienne étant contraire aux faits qui viennent d'être établis et la source de cette erreur étant indiquée, nous pouvons passer à la question suivante :

3° *Existe-t-il une relation directe entre le phénomène de décomposition et l'énergie du rayon (mesuré par son effet calorifique)?* Le maximum d'effet calorifique se trouve dans la partie infra-rouge du spectre et, le phénomène de décomposition se bornant à la partie visible, il semblerait presque inutile de poser cette question. Mais ce rapport ne pourrait-il se manifester sous une autre forme? N'oublions pas que, jusqu'à présent, nous ne connaisons que la distribution de la chaleur dans le spectre prismatique ; nous ignorons complétement quels sont les rayons qui possèdent le plus grand effet calorifique ; nous ne sommes pas en état de répondre à la question, de savoir quelle est la longueur

(¹) En effet, l'existence du fait étant admise, il était difficile de donner une explication rationnelle pour cette relation entre deux phénomènes parfaitement hétérogènes; entre un phénomène chimique exigeant une absorption d'énergie et le phénomène de vision, généralement considéré comme subjectif, comme n'existant pas en dehors de l'œil. Cependant la nécessité d'établir un lien logique entre deux phénomènes dont la relation semblait reposer sur l'expérience n'a pas pu échapper à un esprit aussi éminemment scientifique que celui de M. Draper; il n'a pas pu admettre l'idée d'une coïncidence accidentelle, et il a même tenté une hypothèse pour l'expliquer, hypothèse qui, du reste, ne s'est pas justifiée. Les expérimentateurs qui ont suivi M. Draper se souciant peu de chercher une explication, on en est arrivé finalement, comme nous venons de le voir, à invoquer le hasard, ce qui équivaut à une négation complète de la science. Du reste, les explications ne manqueraient pas, malgré l'assertion contraire de M. Sachs. Heureusement nous n'avons pas besoin de les chercher, les résultats des expériences de Draper et de Pfeffer se trouvant expliqués par une erreur d'expérimentation qui leur est commune.

d'onde du rayon qui possède le plus d'énergie. La température d'un thermomètre ou d'une pile, placés dans différentes régions du spectre prismatique, dépendent du rayonnement en même temps que la dispersion; ces appareils nous accusent la température moyenne des corps, mais ils ne nous fournissent aucune idée sur la température maximum à laquelle peuvent être portées les molécules des corps. Un faisceau de rayons, dont l'énergie individuelle est grande et la dispersion considérable, pourrait avoir moins d'effet sur le thermomètre qu'un faisceau de rayons dont l'énergie individuelle serait plus petite et la dispersion moindre. C'est ce qui évidemment a lieu dans le spectre prismatique; la position du maximum d'effet calorifique est due à la faible dispersion des rayons infra-rouges en comparaison avec les autres régions du spectre. La transformation qu'éprouve la courbe de l'effet calorifique, rapportée au spectre normal, indique que le maximum d'énergie calorifique se déplace dans la partie moyenne du spectre visible. C'est aux rayons orangés, jaunes et verts (comme nous le verrons) que revient le maximum d'énergie. Il faut donc distinguer entre l'énergie d'un faisceau et l'énergie des ondes lumineuses dont ils se composent, la température moyenne qui est accusée par le thermomètre ou la pile et la température maximum à laquelle peuvent être portées les molécules, qui nous est inconnue. On ne saurait, il me semble, trop insister sur cette différence. C'est en l'invoquant que l'on pourrait peut-être s'expliquer l'inefficacité des rayons extra-rouges du spectre prismatique : ces rayons étant très-serrés peuvent bien communiquer le mouvement à un plus grand nombre de molécules à produire une température moyenne plus considérable que dans les parties visibles du spectre, mais ils n'auraient peut-être plus l'énergie nécessaire pour communiquer aux molécules des vibrations assez considérables (ou d'assez courte durée) pour déterminer la dissocia-

tion ([1]). Du reste, cette somme d'effet dû à l'empiétement des rayons pourrait, jusqu'à un certain point, activer la décomposition, de sorte que, en admettant même une relation entre l'énergie du rayonnement et le phénomène, on ne saurait dire d'avance dans quelle région du spectre prismatique on devrait s'attendre à voir le maximum.

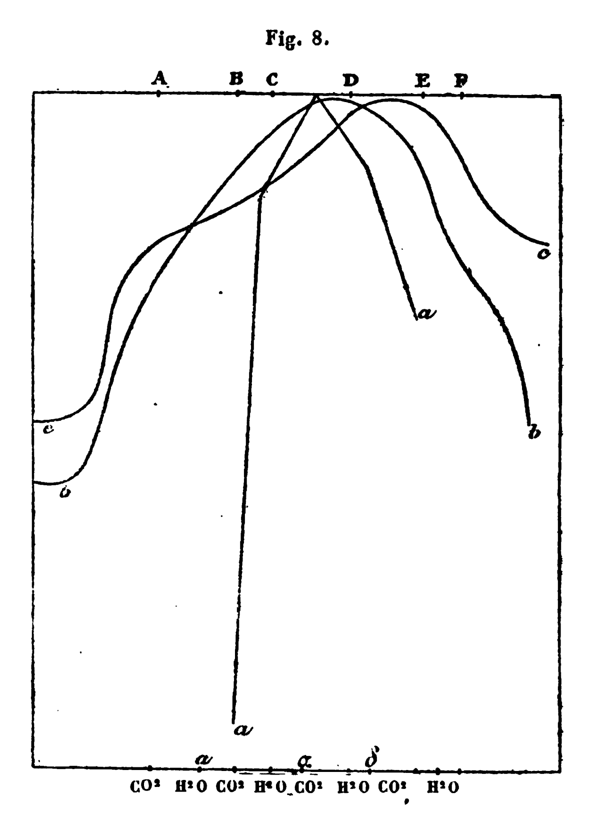
Toutefois, s'il existe une relation directe entre le phénomène en question et l'énergie calorifique du rayonnement, elle devrait nécessairement se manifester si l'on rapportait les deux phénomènes au spectre normal. Or voici la forme que présentent les deux courbes (*fig.* 8) : celle de décomposition *aa* et celle de l'effet calorifique *bb*-*cc* dans un spectre de longueur d'onde (cette dernière calculée par M. Lundkwist d'après les données expérimentales de M. Lomonsky; voir *Pog. Ann.*, 1875). On voit que les deux courbes ne se correspondent pas quand on considère la courbe obtenue pour les prismes en sel gemme *cc*, mais que la coïncidence est frappante si l'on compare la courbe de décomposition à celle du prisme en flint. D'ailleurs, on ne sait pas jusqu'à quel point on peut se fier à ce genre de calcul : c'est pour cela qu'une étude directe de la distribution de la chaleur dans un spectre des réseaux serait d'une haute importance pour la connais-

---

([1]) En général, les molécules d'une substance quelconque, soumises à l'action de l'énergie rayonnante, doivent se trouver dans des conditions plus favorables à la dissociation, à la décomposition, que les molécules enfermées dans une enceinte uniformément chauffée. Ne pourrait-on entrevoir là une des raisons de l'action si énergique de la lumière dans les phénomènes photochimiques? En effet, admettons que des molécules d'acide carbonique disséminées dans l'atmosphère se trouvent sur le parcours d'un rayon de soleil : on sait que la chaleur rayonnante est absorbée par ce gaz avec beaucoup plus d'énergie que par l'air atmosphérique; il en résulte que les molécules de l'acide carbonique seraient atteintes par l'effet de la chaleur au milieu d'une enceinte relativement froide, en réalisant ainsi, mais d'une manière bien plus complète, les conditions du tube chaud et froid de M. H. Sainte-Claire Deville.

sance intime du phénomène en question. D'un autre côté, il est évident que le calcul que nous venons d'appliquer à la courbe donnée par l'expérience sur les feuilles dans le spectre prismatique ne saurait être justifié du moment où l'on admet que le phénomène ne se manifeste pas d'une ma-

Fig. 8.



nière continue dans toute l'étendue du spectre, mais présente des maxima et des minima bien en rapport avec l'absorption élective de la chlorophylle. C'est ce point que nous allons discuter en détail.

4° *La décomposition se trouve-t-elle en rapport direct avec l'absorption élective de la chlorophylle?* Les résul-

tats de mes recherches semblent autoriser une réponse affirmative. Du moins ce n'est qu'en adoptant cette conclusion qu'on peut tenir compte de la position maximum du phénomène et de sa cessation si brusque dans le rouge et dans le vert ([1]). Comme il a été dit plus haut, la coïncidence entre le phénomène d'absorption et de décomposition dans la partie moins réfrangible du spectre saurait à peine être révoquée en doute. Mais il n'en est pas de même pour la partie la plus réfrangible, pour les rayons bleu violet, etc. Dans cette partie du spectre, l'absorption par la chlorophylle est très-intense, tandis que la décomposition, d'après l'opinion unanime de tous les observateurs, est à son minimum. On pourrait invoquer deux considérations différentes pour expliquer ce fait : l'une ayant rapport aux procédés d'expérimentation employés, l'autre tenant à la nature même du phénomène. Dans les expériences faites au moyen du spectre prismatique, la partie plus réfrangible présente une dispersion plus grande que la partie moins réfrangible; dans les expériences faites au moyen d'écrans colorés, les rayons bleus transmis par le sulfate de cuivre ammoniacal éprouvent une extinction plus considérable que les rayons jaunes tamisés à travers une solution de bichromate ([2]); il est donc évident que, dans les deux cas, les chiffres fournis par l'expérience pour le bleu, le violet, etc., sont relativement trop faibles par rapport aux chiffres obtenus pour le jaune, le rouge, etc. Mais il est tout au moins douteux qu'on puisse attribuer uniquement à ces sources d'erreur expérimentales les différences considérables constatées par

---

([1]) La coïncidence des maxima aurait été encore plus évidente si les lanières de feuilles employées avaient été plus étroites; en même temps l'influence des maxima secondaires aurait peut-être pu être manifestée.

([2]) Ces deux liquides, généralement employés, ont été le sujet d'une étude photométrique très-soigneuse de la part de M. Wolkoff.

tous les expérimentateurs entre l'influence de la lumière mixte bleue et la lumière mixte jaune, c'est-à-dire entre les deux moitiés du spectre.

Comme nous venons de le dire, on pourrait invoquer une autre explication du fait en se basant sur la nature même du phénomène. La décomposition de l'acide carbonique étant un phénomène essentiellement endothermique, accompagné d'une absorption d'énergie, on serait autorisé à admettre qu'il devrait dépendre de la force vive, de l'énergie du rayonnement; or, l'effet calorifique étant très-faible dans la partie du spectre la plus réfrangible, on conçoit qu'il serait facile de se rendre compte du décroissement d'effet dans ces rayons ([1]). D'après cette manière de voir, les rayons les plus actifs seraient ceux qui, étant absorbés par la chlorophylle, possèdent en même temps le plus d'énergie. C'est ainsi que les rayons rouges extrêmes, malgré leur forte énergie, n'auraient pas d'effet, parce qu'ils traversent la chlorophylle sans absorption visible, tandis que les rayons bleus, qui sont absorbés, ne sauraient produire d'effet, par suite de leur faible énergie. On voit bien que cette manière de voir rendrait bien compte de la marche du phénomène dans le spectre prismatique.

A côté de cette explication, on pourrait peut-être en signaler une autre, basée sur la constitution chimique de la chlorophylle. On sait que la matière verte proprement dite de la chlorophylle, celle qui est caractérisée par les bandes d'absorption et la fluorescence ([2]), est toujours accompagnée d'une matière jaune, la xanthophylle de Berzélius (phylloxanthine de M. Fremy). Or, si l'on ad-

([1]) J'ai été le premier à proposer cette manière de voir, qui, du reste, pouvait être admise comme résultat de mes premières recherches (dans les limites de l'expérience), mais c'est surtout M. Lommel qui en est devenu depuis le défenseur éloquent.

([2]) Et que j'ai proposé d'appeler *chlorophylline*.

mettait, ce qui, du reste, est fort probable, que c'est la matière verte qui est la seule active dans le phénomène de décomposition de l'acide carbonique, on pourrait bien se figurer que la xanthophylle qui absorbe, comme toute matière jaune, les rayons bleus, pourrait intervenir dans le phénomène en abaissant le pouvoir décomposant des rayons bleus. La matière verte des granules de chlorophylle soumis à l'influence de la lumière bleue se trouverait, en effet, dans une obscurité plus ou moins profonde, grâce à la présence de cette xanthophylle, qui jouerait le rôle d'un écran de couleur complémentaire de la lumière incidente.

Quelle que soit, du reste, l'explication du peu d'effet des rayons bleus, toujours est-il que l'existence du rapport entre l'absorption élective de la chlorophylle et l'intensité de décomposition ne saurait être niée, quant à la partie du spectre la moins réfrangible. Cette conclusion est d'une telle importance qu'il ne sera pas superflu de la discuter plus en détail, afin d'écarter les objections qui ont été avancées. Sachs combat cette conclusion par l'argumentation suivante : il rappelle que les phénomènes d'absorption restent les mêmes dans les dissolutions, qui cependant ne possèdent pas la propriété de décomposer l'acide carbonique, mais il est certain que l'argument n'est pas fort. D'abord il n'est nullement nécessaire d'admettre que la radiation absorbée par une substance quelconque soit dépensée à produire toujours les mêmes effets chimiques ou mécaniques. Ainsi, dans les graines de chlorophylle, l'énergie absorbée serait dépensée à faire dissocier les molécules d'acide carbonique; dans une dissolution, en présence de l'oxygène, cette énergie serait dépensée à modifier d'abord, à détruire ensuite la matière même de la chlorophylle [1]. Enfin, dans une solution privée d'oxy-

[1] Des expériences faites dans mon laboratoire, en 1875, par M. De-

gène, il ne se produirait plus de travail chimique; la matière ne subissant pas de modification, elle devrait s'échauffer davantage. Du reste, les objections de M. Sachs sont complétement invalidées par les faits nouvellement acquis par la photochimie.

Les récentes recherches de M. Vogel sur l'influence des substances colorantes, les phénomènes de continuité découverts, il y a longtemps, par M. E. Becquerel, et surtout la belle expérience de M. E. Becquerel, qui démontre l'effet de la chlorophylle sur la décomposition de l'iodure d'argent, viennent jeter une vive lumière sur le rôle des pigments dans les réactions produites par la lumière. Une couche d'iodure d'argent, insensible aux rayons peu réfrangibles du spectre, devient impressionnable dans les régions correspondant aux bandes de la chlorophylle, du moment où l'on vient ajouter cette substance au collodion. Ce fait, que la présence de la chlorophylle, en vertu de son absorption élective, détermine une décomposition chimique par la lumière, pourrait expliquer le rôle de cette substance dans le phénomène de décomposition de l'acide carbonique par les végétaux. On ne saurait, pour le moment, décider la question de savoir si cet effet serait dû uniquement à un phénomème physique, ou bien si la matière colorante prendrait part à la transformation chimique. Cette dernière manière de voir ferait rentrer l'action de ces matières dans la règle générale de l'action accélératrice des matières organiques dans les réactions photochimiques; car c'est généralement en absorbant les produits de la dissociation effectuée par la lumière que les

---

mentieff (voir *Bulletin de la Société des naturalistes de Moscou pour* 1876), il résulte que cette décomposition des solutions de chlorophylle est produite surtout par les rayons rouges; il se pourrait que ce soit précisément à l'endroit du spectre correspondant à la bande caractéristique que la décomposition de la substance a lieu surtout.

substances organiques détruisent cet équilibre qui tend à s'établir entre le corps composé et les produits de décomposition, et c'est ainsi qu'une dissociation partielle aboutit à une décomposition complète ([1]). Pour le moment, on ne saurait émettre que de vagues hypothèses sur le genre de transformations chimiques qui doivent se passer dans un granule de chlorophylle, et qui ont pour résultat la synthèse de la matière organique aux dépens de l'acide carbonique (et de l'eau?) décomposé.

Enfin, pour écarter tous les doutes sur le fait de la relation entre l'absorption et la décomposition, il suffit de se rappeler que dans la région entre les lignes B et C, où est le maximum de décomposition, l'absorption de la lumière (même par un seul granule de chlorophylle) est totale. On est donc forcément amené à admettre que, dans cette partie du moins, la lumière ne peut agir qu'après avoir été absorbée par la chlorophylle, car, s'il n'en était pas ainsi, loin de trouver un maximum d'action, on devrait s'attendre à voir dans cette partie un minimum, ou plutôt un zéro d'action, le faisceau lumineux ne contenant pas d'autres rayons que ceux qui sont absorbés.

En résumé, il me semble parfaitement établi que l'absorption élective de la chlorophylle joue un rôle proéminent dans le phénomène étudié; que cette absorption seule suffit pour expliquer la forme de la courbe dans la partie la moins réfrangible, mais qu'on serait contraint d'avoir recours à des considérations d'une autre nature pour expliquer la marche du phénomène, dans la partie la plus réfrangible du spectre.

([1]) Certaines considérations physiologiques semblent favoriser l'idée d'une décomposition et d'une recomposition continuelles de la chlorophylle dans l'organisme vivant. J'ai été amené à eette conclusion dans mon travail sur la chlorophylle; des idées analogues ont été adoptées depuis par M. Wiesner.

Passons à la dernière question qui ait été posée au début de ce paragraphe.

5° *Les rayons absorbés par la chlorophylle ne présentent-ils pas quelque rapport spécial avec le phénomène de décomposition de l'acide carbonique?* Je ne ferai que signaler un rapprochement fort curieux entre les rayons qui produisent la décomposition et le spectre d'absorption qui a été attribué à l'acide. M. Tyndall a démontré que ce gaz, comme tous les gaz composés, a un pouvoir absorbant, pour la chaleur rayonnante, beaucoup plus considérable que celui de l'air, et c'est à peu près tout ce que nous connaissons jusqu'à présent, d'une manière directe, sur l'absorption de ce gaz. Cependant M. Angström a émis la supposition que certaines lignes atmosphériques proviennent de la présence de ce gaz. Angström signale en même temps la ressemblance du spectre atmosphérique, au moment du coucher du soleil, avec celui de la chlorophylle [1]. En effet, il est pour le moins curieux de voir les bandes attribuées par M. Angström à l'acide carbonique et celles de la vapeur d'eau (d'après les recherches de M. Janssen) se grouper surtout dans la partie du spectre qui est absorbée par la chlorophylle (comme on le voit par la *fig.* 5), et qui comprend, par conséquent, la région où la décomposition de ces deux corps a lieu dans la plante. En admettant comme règle générale que ce sont les rayons absorbés par une substance quelconque qui produisent sa décomposition, nous pourrions peut-être entrevoir dans la chlorophylle une substance spécialement adaptée à la décomposition de l'acide carbonique et de l'eau. Du reste, je ne veux pas insister davantage sur cette coïncidence curieuse, qui est basée sur des données encore trop incertaines.

---

[1] Angström a été un des premiers à étudier d'une manière précise le spectre de cette substance.

Avant de terminer, je me propose d'indiquer la marche à suivre dans les recherches futures, afin d'arriver à une connaissance plus profonde de la nature intime du phénomène en question. Il faudrait surtout :

1° Essayer de rendre évident l'effet correspondant aux bandes secondaires de la chlorophylle (en employant des lanières de feuilles plus étroites), et étudier d'une manière plus précise l'effet produit par les rayons bleu et violet [1], afin de pouvoir décider s'il existe dans cette partie un second maximum correspondant à l'absorption si intense de ces rayons par la chlorophylle ;

2° Tenter de faire l'étude du phénomène dans un spectre des réseaux. Cette expérience, comparée à celle du spectre prismatique, constituerait un véritable *experimentum crucis,* qui permettrait de décider la question sur l'existence ou la non-existence de rapport avec l'énergie du rayonnement ;

3° Établir (au moyen d'un pyrhéliomètre spécialement adapté et d'une pile thermo-électrique) le rapport quantitatif entre l'énergie totale, reçue par une feuille et absorbée par la chlorophylle, et celle dépensée dans le phénomène de décomposition.

En désignant ces problèmes, je me réserve de les étudier par les méthodes indiquées.

Quant à l'état actuel de la question, il peut être résumé, ce me semble, dans ces termes :

1° L'opinion émise par M. Sachs, qu'il existe une proportionnalité entre l'effet de la lumière sur la rétine et sur la plante, mais que cette coïncidence est purement accidentelle, opinion qui, du reste, doit répugner à tout esprit scientifique, au point de vue logique, est contredite par les faits.

2° Il serait prématuré d'énoncer une opinion quelconque

---

(1) Soit dans le spectre, soit en employant des écrans soumis préalablement à une étude photométrique.

sur le rapport entre le phénomène en question et l'énergie du rayonnement, tant que nous ne possédons pas de données précises sur cette dernière.

3° Le rapport entre l'absorption de la lumière par la chlorophylle et la décomposition, entre l'énergie absorbée et le travail produit, semble, pour le moment, le seul point bien établi, du moins en ce qui concerne la partie moins réfrangible du spectre. L'explication de la marche du phénomène dans la partie plus réfrangible nécessiterait l'emploi d'une hypothèse auxiliaire.

4° Le rôle de la chlorophylle pourrait être limité à celui de toute autre substance colorante, ou bien elle pourrait intervenir dans la réaction chimique. Il est possible que les rayons absorbés par la chlorophylle aient une signification toute spéciale par rapport à l'acide carbonique.

Je m'abstiens donc de toute conclusion définitive ; je tenais à réunir toutes les données pouvant servir à la discussion du problème, sans toutefois avancer une solution prématurée. Je puis donc répéter en toute sécurité ce mot trop connu : « Je n'impose rien, je ne propose même rien, j'expose » ([1]).

Les expériences qui viennent d'être décrites ont été faites au laboratoire de Physiologie végétale de l'Académie agronomique de Petrowsky, près de Moscou, mais je ne voudrais pas laisser échapper l'occasion de témoigner ma vive reconnaissance à M. Berthelot et à M. Desains, car c'est à leur extrême bienveillance que je dois l'avantage d'avoir pu, il y a quelques années, me familiariser avec les méthodes analytiques et optiques nécessaires pour ce genre de recherches, et dont la connaissance pouvait naturellement faire défaut à un botaniste.

([1]) Je tiens à établir ce point, plusieurs de mes critiques allemands ayant voulu me rendre responsable de théories que je n'ai jamais avancées.

CRITIQUE EXPÉRIMENTALE SUR LE MÉCANISME DE LA FORMATION DU SUCRE DANS LE FOIE;

PAR M. CLAUDE BERNARD.

Dans un Mémoire lu devant l'Académie des Sciences, il y a vingt-deux ans [1], j'ai fait connaître le mécanisme de la formation de la matière sucrée que j'avais découverte dans le foie. J'ai montré que le sucre hépatique, au lieu de se produire directement par le dédoublement des matières albuminoïdes du sang, comme l'avaient supposé Lehmann [2] et Frerichs [3], dérive, au contraire, d'une substance amylacée qui prend naissance dans le tissu du foie d'une manière constante et indépendamment de la nature de l'alimentation.

J'ai établi, en outre, que la matière amylacée hépatique, à laquelle j'ai donné le nom de *glycogène*, se transforme dans le foie en dextrine et en glycose sous l'influence d'un ferment diastasique, absolument comme cela se voit dans certaines parties des végétaux et en particulier dans une graine en germination.

Ainsi se trouvaient démontrées pour la première fois la formation du sucre dans les animaux et l'identité du mécanisme de ce phénomène dans les deux règnes.

Depuis ce temps un nombre considérable de travaux, tous confirmatifs, ont été publiés sur cette question, et il n'y a rien à changer aux premiers résultats que je fis con-

---

(1) *Sur le mécanisme de la formation du sucre dans le foie* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLI, séance du 24 septembre 1855, et t. XLIV, p. 578).

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XL, p. 589.

(3) R. WAGNER, *Handwœrterbuch der Physiologie*, t. III, Ire Partie, p. 831.

naître en 1855. Aussi me bornerai-je dans cette Note à revenir sur quelques détails relatifs à la préparation de la matière glycogène et du ferment diastasique du foie.

A. — *Matière glycogène du foie.*

Le premier procédé que j'ai donné pour préparer la matière glycogène hépatique est très-simple.

Il consiste à jeter dans de l'eau bouillante le foie coupé en morceaux d'un animal en digestion et bien nourri, quelle que soit d'ailleurs la nature de ses aliments. Le tissu hépatique, crispé par l'eau bouillante, est broyé et cuit de nouveau pendant quelques instants; après quoi on le soumet à la presse pour obtenir une dissolution opaline légèrement jaunâtre, renfermant du sucre, du glycogène, des matières albuminoïdes et biliaires. A l'aide d'une petite quantité de noir animal lavé, ajoutée au liquide chaud, on retient les matières colorantes biliaires, ainsi que la plus grande quantité des substances albuminoïdes (1). On jette sur un filtre et il passe un liquide blanchâtre lactescent, qui ne renferme plus que le glycogène à peu près pur avec le sucre hépatique.

Pour séparer le glycogène du sucre, on ajoute au liquide environ les deux tiers de son volume d'alcool à 40 degrés, et la matière glycogène se précipite en flocons blancs, le sucre restant en dissolution dans le liquide alcoolique affaibli. Cette matière glycogène, recueillie sur un filtre, lavée à plusieurs reprises avec l'alcool et ensuite desséchée à l'étuve, est blanche et se présente sous une forme pulvérulente. C'est ce que j'ai appelé la *matière glycogène brute,*

---

(1) Le charbon retient également une certaine quantité de glycogène, proportionnelle à la masse de charbon employée. Ici la quantité de glycogène retenue est négligeable, parce qu'il s'agit non d'un dosage, mais de l'extraction d'une matière qui est en grande abondance.

parce qu'elle contient encore de l'azote qu'on met en évidence en la chauffant avec de la chaux sodée qui en dégage de l'ammoniaque. Si l'on veut avoir la matière glycogène exempte d'azote, on la fait bouillir avec une solution concentrée de potasse pendant un quart d'heure ou une demi-heure, jusqu'à ce qu'ait cessé tout dégagement ammoniacal. Alors on précipite le glycogène de sa solution potassée par l'alcool, on neutralise le carbonate de potasse par l'acide acétique et l'on précipite de nouveau par l'alcool pour obtenir la matière glycogène tout à fait pure. Elle est alors blanche, finement granuleuse et possède tous les caractères physiques et chimiques de l'amidon.

M. E. Pelouze a montré que du glycogène hépatique ainsi préparé se transforme en xyloïde sous l'influence de l'acide nitrique fumant, en acide oxalique sous l'influence de l'acide nitrique étendu, et correspond à la formule $C^6H^{12}O^6$ [voir *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLIV, p. 1321 ([1])].

M. Brücke, de Vienne, a proposé depuis un autre moyen pour séparer le glycogène des matières azotées et biliaires. On obtient, comme il a été dit précédemment, un liquide de décoction du foie; mais, au lieu de purifier le glycogène de ses matières azotées, comme moi, par l'ébullition avec la potasse ([2]), M. Brücke les précipite directement à l'aide du biiodure de mercure et de potassium dans un milieu

---

([1]) D'autres chimistes ont donné depuis la formule $C^6H^{10}O^5$. Je montrerai plus tard que la formation du glycogène peut, suivant les conditions physiologiques dans lesquelles on l'extrait, présenter des états plus ou moins avancés d'hydratation, ce qui explique sans doute ces variations trouvées dans la composition chimique.

([2]) J'ai encore proposé l'acide acétique cristallisable pour séparer le glycogène à l'état de pureté, mais ce procédé n'est applicable que dans des cas exceptionnels. *Voir* mon Mémoire *Remarques sur la formation de la matière glycogène dans le foie* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLIV, séance du 29 juin 1857).

acidulé par l'acide chlorhydrique ([1]). Après avoir filtré, on ajoute de l'alcool et l'on précipite la matière glycogène pure d'azote, mais entraînant avec elle une certaine quantité d'iodure de mercure dont on ne la débarrasse qu'assez difficilement par plusieurs lavages à l'alcool.

J'ai employé ce procédé, qui donne de bons résultats, pour la séparation du glycogène des matières azotées, mais, les lavages et les précipitations répétées auxquels il faut le soumettre pour le débarrasser du mercure pouvant faire perdre de la matière, je préfère pour le dosage employer le procédé indirect de la transformation du glycogène en sucre par l'acide chlorhydrique, ainsi que je l'ai proposé dans ma dernière Communication à l'Académie ([2]).

B. — *Ferment diastasique du foie.*

Dans mon premier Mémoire (1855), j'ai démontré que la matière glycogène se transforme dans le foie sous l'influence d'un ferment diastasique qui existe dans le tissu hépatique lui-même. Rien n'est plus facile que de donner cette démonstration et je n'ai à ce sujet qu'à rappeler brièvement mes anciennes expériences.

Lorsqu'on extrait le foie du corps d'un animal vivant, on constate bien nettement que la matière sucrée continue à se former dans le tissu hépatique aux dépens du glycogène. En effet, il y a une corrélation porportionnelle entre ces deux substances dans le tissu hépatique; à mesure que le sucre y augmente, le glycogène y diminue dans le même rapport.

([1]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Vienne*, t. LXIII, février 1871.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 28 mai 1877.

On démontre, en outre, que cette formation du sucre dans le foie a lieu par suite d'une véritable fermentation glycosique. Si l'on jette immédiatement le foie dans de l'eau bouillante, on arrête définitivement la formation sucrée, en coagulant le ferment diastasique. Si, au contraire, on plonge le tissu du foie dans de l'eau glacée, on arrête également la formation sucrée, parce qu'on engourdit momentanément le ferment du foie. Mais celui-ci se réveille et reprend son énergie dès qu'on vient à élever de nouveau la température.

Ce que nous venons de dire relativement à l'influence de la température sur la fermentation glycosique dans le foie extrait du corps s'observe également chez l'animal vivant [1]. La formation du sucre présente son maximum d'intensité chez les animaux à sang chaud; elle s'abaisse chez les animaux engourdis par l'hibernation ou chez ceux qu'on refroidit artificiellement dans des conditions convenables [2].

Les expériences précédentes suffiraient déjà pour prouver l'existence du ferment diastasique du foie et démontrer que son rôle dans la formation du sucre chez l'animal est identique à celui du ferment diastasique des végétaux.

Toutefois, pour donner une démonstration plus complète et qui ne laisse aucun doute dans l'esprit, il convient d'isoler la diastase du foie, comme on isole la diastase des graines en germination.

---

[1] Il est inutile de réfuter de nouveau les objections qui ont été faites sur ce point, objections qui reposent à la fois sur des erreurs de doctrine et des erreurs de fait. L'erreur de doctrine consiste à croire que les fermentations n'ont pas lieu dans les organes et dans les tissus vivants. L'erreur de fait réside dans l'inexactitude des expériences alléguées (voir *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 28 mai 1877).

[2] C'est ce que j'ai démontré en refroidissant les lapins et les chiens au moyen de la section de la moelle épinière entre la dernière vertèbre cervicale et la première dorsale (*voir* mes *Leçons de Physiologie*; 1875).

Le foie à l'état physiologique contient trois choses qu'il s'agit ici d'isoler : le sucre, le glycogène et le ferment.

Rien n'est plus facile que de séparer le sucre à l'aide de l'alcool ou de l'eau, pour laisser ensuite le glycogène et le ferment réagir l'un sur l'autre. Je n'ai à ce sujet qu'à renvoyer à mes Mémoires de 1855; mais le ferment et le glycogène sont très-difficiles à séparer l'un de l'autre, parce qu'ils sont solubles et précipitables par les mêmes agents. Cependant on y parvient et voici comment je procède.

Extraction du ferment diastasique du foie. — On prend le foie d'un chien en digestion, mais qui ne soit pas trop chargé de glycogène (pour cela on peut faire préalablement jeûner l'animal pendant les deux ou trois jours précédents). On lave le foie par un courant d'eau introduit par la veine-porte jusqu'à ce qu'il ne reste plus ni sucre ni glycogène dans le tissu hépatique. Le ferment, qui est toujours en excès, se trouve alors seul et l'on peut l'extraire à l'aide des moyens généralement mis en usage pour la séparation des ferments solubles. Je préfère la glycérine qui est ici le moyen le plus commode.

Le foie ayant été lavé comme il a été dit, on le broie bien dans une petite machine à hacher la viande crue, puis on délaye la bouillie hépatique avec 4 ou 5 fois son poids de glycérine pure; on laisse macérer pendant deux ou trois jours et l'on filtre. Le liquide qui passe plus ou moins lentement contient le ferment hépatique dissous dans la glycérine et rendu par cela même inaltérable. En effet, la glycérine pure empêche le ferment d'agir et de s'altérer; mais, dès qu'on l'étend d'eau, le ferment reprend et manifeste son activité spéciale de transformer la solution d'empois d'amidon ou de glycogène en dextrine et en sucre.

Si maintenant on veut isoler et extraire de la glycérine le ferment hépatique, rien n'est plus facile : il suffit de le précipiter de sa solution glycérinée par l'alcool, de le re-

cueillir sur un filtre et de le purifier par une nouvelle dissolution et une nouvelle précipitation.

Toutefois je dois ajouter que cette extraction et cette purification n'ajoutent rien à l'activité du ferment. Au contraire, les précipitations par l'alcool atténuent toujours plutôt qu'elles n'exaltent les propriétés des ferments solubles. C'est pourquoi je préfère garder ces ferments dans leurs solutions glycérinées qui se conservent indéfiniment et qui sont toujours prêtes lorsqu'on veut répéter les expériences.

Le procédé pour préparer la diastase du foie étant ainsi fixé, j'ai voulu comparer l'action de cette diastase à celle de l'orge obtenue de la même manière, en faisant une infusion d'orge broyée ([1]) dans de la glycérine pure. J'ai pu constater qu'il y a identité complète entre l'activité des deux diastases. En ajoutant à chacune d'elles une certaine quantité d'une solution d'empois d'amidon ou de glycogène, on voit la transformation sucrée s'opérer en quelques instants et le liquide acquérir la propriété de réduire les sels de cuivre dissous dans la soude ou la potasse qu'il ne possédait pas auparavant.

Ainsi se trouve complétée l'identité du mécanisme de la formation du sucre dans les animaux et les végétaux, puisque nous avons vu non-seulement le glycogène être identique à l'amidon, mais la diastase de la graine être encore identique à la diastase du foie.

Il existe sans doute un grand nombre de mécanismes à l'aide desquels les divers sucres peuvent se produire dans

---

([1]) J'ai trouvé ce fait qui, je crois, n'a pas été signalé; la diastase existe dans l'orge en dehors de la germination, et c'est même de l'orge non germée que je l'ai obtenue, parce qu'alors elle est complètement exempte de sucre, auquel elle est mêlée dans l'orge qui a subi la germination. J'ai constaté qu'une infusion aqueuse à froid d'orge, de blé, d'avoine broyés donne une solution diastasique très-active, qui bientôt se charge de sucre si l'on ne filtre pas aussitôt pour séparer la diastase de l'amidon, sur lequel elle agit rapidement.

les animaux et dans les végétaux; et nous ne les connaissons certainement pas encore tous. Il règne également une grande obscurité sur le rôle qu'ont à remplir les matières amylacées dans l'organisme animal et végétal. Les matières amylacées (amidon ou glycogène) sont certainement destinées dans les deux règnes à faire du sucre; mais, à raison de leur grande diffusion dans les organes et des divers tissus, il est probable qu'elles ont aussi d'autres usages à remplir et que, chez les animaux comme chez les végétaux, elles concourent plus ou moins directement à la formation de certains tissus. L'origine des ferments et le mécanisme de leur production suivant les diverses conditions physiologiques sont également des questions qui appellent les investigations des expérimentateurs. C'est à l'avenir qu'appartient la solution de tous ces problèmes difficiles, qui se rapportent aux phénomènes généraux de la nutrition dont l'importance seule égale la complexité.

Aujourd'hui je ne veux appeler l'attention des expérimentateurs que sur un seul point.

Le mécanisme, sans doute le plus général, de la formation du sucre par l'amidon, chez les animaux et les végétaux, est constitué en réalité par deux mécanismes chimiques corrélatifs :

1° Mécanisme synthétique de la formation de la matière amylacée (amidon ou glycogène);

2° Mécanisme de la transformation de la matière amylacée en sucre (glycose).

De ces deux mécanismes, celui de la formation du sucre à l'aide de l'amidon nous est parfaitement connu et nous constatons dans ce phénomène, ainsi que je viens de le démontrer, le plus parfait parallélisme entre le règne animal et le règne végétal.

Le mécanisme de la formation synthétique de la matière amylacée nous est, au contraire, complétement inconnu chez les végétaux aussi bien que chez les animaux, et

c'est le problème qui s'impose actuellement aux investigations des chimistes et des physiologistes.

En poursuivant cette étude, trouverons-nous entre les animaux et les végétaux le même parallélisme que nous avons constaté pour le mécanisme de la production du sucre? Les théories et les hypothèses ne suffisent pas pour juger la question : il faut des faits positifs et des expériences décisives. J'ai de mon côté entrepris depuis longtemps des recherches sur le mécanisme de la formation du glycogène chez les animaux. J'ai fait à ce sujet des expériences que j'espère bientôt pouvoir publier dans un nouveau travail.

NOTE SUR LA FORME CRISTALLINE, LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET LA COMPOSITION CHIMIQUE DE LA HOMILITE;

PAR MM. DES CLOIZEAUX ET DAMOUR.

A la fin de l'année dernière, mon attention fut appelée par M. Em. Bertrand sur de petits cristaux noirs qu'il venait de trouver engagés dans la gangue de quelques échantillons de mélinophane des environs de Brevig en Norwége. La forme extérieure et la provenance de ces cristaux me rappelèrent celles de plusieurs gros fragments octaédriques isolés que nous possédions depuis longtemps, M. Damour et moi, sous le nom d'Erdmannite de l'île de Stocköe, mais que nous avions toujours laissés parmi les matières *incertæ sedis*.

En complétant les unes par les autres les mesures obtenues sur les cristaux de M. Bertrand et sur ceux de l'île de Stocköe, je parvins à voir qu'elles se rapportaient très-exactement à celles des principales formes de la Gadolinite, que j'ai décrites en 1869 [1]. Une relation, en apparence

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVIII, p. 305.

encore plus intime avec ce minéral, fut révélée par l'examen optique au moyen duquel je reconnus que certains cristaux étaient entièrement biréfringents, que d'autres se composaient d'un noyau vert biréfringent, entouré d'une croûte jaunâtre monoréfringente, et que d'autres enfin étaient monoréfringents dans toute leur étendue. Dans les premiers, le plan des axes optiques, normal au plan de symétrie, occupe une position perpendiculaire à celle où il se trouve dans la Gadolinite. La bissectrice aiguë est *positive* et presque parallèle à l'arête verticale $^m/_m$; mais, une dispersion *horizontale* des plus marquées ne permet pas de douter que le type cristallin ne soit le système clinorhombique.

Cependant, la très-grande fusibilité de la substance, la présence d'une quantité notable d'acide borique, constatée par M. Damour, dans les premiers essais chimiques qu'il avait entrepris, et l'isomorphisme *géométrique* bien connu de la Gadolinite et de la datholite, nous firent penser qu'il y avait intérêt à déterminer la composition exacte des cristaux désignés, sans doute à tort, comme Erdmannite.

Sur ces entrefaites, M. Paijkull publia, dans le numéro de décembre 1876 du *Bulletin de la Société géologique de Stockholm* [1], l'analyse d'un minéral noir ou noir brunâtre, associé au mélinophane et à l'Erdmannite de Stocköe près Brevig, auquel il donna le nom de *homilite* (de ὁμιλέω, être associé).

Quelques mesures d'angles prises sur ces cristaux, dès 1860, par M. Nordenskiöld, avaient conduit ce savant à les regarder comme dérivant d'un prisme orthorhombique ou d'un prisme clinorhombique très-faiblement oblique. Comme on le verra plus loin, les nombres obtenus par M. Nordenskiöld s'accordent avec les miens, de même que

---

(1) *Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar*. vol. III, n° 7, p. 229, décembre 1876.

les résultats des analyses faites par MM. Paijkull et Damour sont aussi rapprochés que possible. Nous avons donc bien opéré sur la même substance que les savants suédois.

Dans le tableau suivant, on trouvera en regard les principales incidences des cristaux de homilite et celles des formes correspondantes de la Gadolinite et de la datholite (1).

$b : h :: 1000 : 1087,517 \quad D = 848,033 \quad d = 529,944.$

Angle plan de la base........................	115°59′48″
Angle plan des faces latérales................	90.20.27
Angle de la diagonale inclinée avec l'axe vertical. .	90.39.00

	Homilite. Angles calculés.	Homilite. Angles observés.	Gadolinite. Angles calculés.	Datholite. Angles calculés.	
	° ′		° ′		° ′
mm avant...	116. 0	〃	116. 0	h^3h^3 avant	115.21
* *mh*^{1}........	148. 0	148° moy.	148. 0	h^3h^1............	147.41
mm côté.....	64. 0	64.11′ moy.	64. 0	h^3h^3 sur g^1.......	64.39
ph^1 antér...	90.39	90.32 moy.	90.32	*ph*^{1} antér.........	90. 6
ph^1 postér...	89.21	89.21 moy.	89.28	*ph*^{1} postér........	89.54
pe^2 adjac....	147.20	147. 9 moy.	146.36	*pe*^{1} adjac.........	147.32
pe^2 inf. s. e^1.	32.40	33.30 env.	33.24	*pe*^{1} infér. sur $e^{\frac{1}{2}}$. .	32.28
pe^1 adjac....	127.57	127.54 moy.	127.11	$pe^{\frac{1}{2}}$ adjac...... .	128. 9
pe^1 inf. s. e^1.	52. 3	53. 2 moy.	52.49	$pe^{\frac{1}{2}}$ inf. sur $e^{\frac{1}{2}}$....	51.51
$pe^{\frac{1}{2}}$ adjac....	111.18	110.30 env.	110.46	sans correspond.	
* e^2e^2 sur *p*...	114.40	114.40 moy.	113.12	e^1e^1 sur *p*........	115. 4
e^2e^2 sur g^1..	65.20	65.17 moy.	66.48	e^1e^1 sur g^1...... .	64.56
e^1e^1 sur *p*...	75.54	〃	74.22	$e^{\frac{1}{2}}e^{\frac{1}{2}}$ sur *p*...... .	76.18
e^1e^1 sur g^1..	104. 6	104° 5′ 30″ moy. 103.41 Nordensk.	105.38	$e^{\frac{1}{2}}e^{\frac{1}{2}}$ sur g^1.......	103.42
e^2e^1 adjac..	160.37	160.42 moy. 160.48 Nordensk	160.35	$e^1e^{\frac{1}{2}}$ adjac........	160.37
e^2e^1 sup. s. e^2.	95.17	96° env.	93.47	$e^1e^{\frac{1}{2}}$ sup. sur e^1...	95.41
e^2e^1 inf. s. e^1.	84.43	84.43 moy.	86.13	$e^1e^{\frac{1}{2}}$ inf. sur $e^{\frac{1}{2}}$...	84.19
$e^2e^{\frac{1}{2}}$ adjac. ..	143.58	142.55 env.	144.10	〃	

(1) *Voir* t. XVIII, 4e série, année 1869, des *Annales de Chimie et de Physique*, et t. I de mon *Manuel de Minéralogie*, p. 167.

Homilite. Angles calculés.		Homilite. Angles observés.	Gadolinite. Angles calculés.	Datholite. Angles calculés.	
pd^1 adjac...	129°54′	129°49′ moy.	129° 4′	sans correspond.	
$pd^{\frac{1}{2}}$ adjac...	112.55	112.48 moy.	112.17	$p\gamma$	112°51′
pm antér....	90.33	90.35 moy.	90.27	ph^3 antér.........	90. 5
d^1m adjac...	140.39	140.42 moy.	141.23	"	
$d^{\frac{1}{2}}m$ adjac..	157.38	157.43 moy.	158.10	γh^3 adjac........	157.14
$pb^{\frac{1}{2}}$ sur m...	68. 1	68. 2 moy.	68.30	$p\alpha$ sur h^3........	67.17
d^1b^2 sur m..	118. 7	117.52 moy.	119.26	"	
$pb^{\frac{1}{2}}$ adjac...	111.59	111.39 moy.	111.30	$p\alpha$ adjac........	112.43
pm postér...	89.27	89. 3 moy.	89.33	ph^3 post.........	89.
$b^{\frac{1}{2}}m$ adjac...	157.28	157.33 moy.	158. 3	αh^3 adjac........	157.22
pd^1 sur m...	50. 6	49.25 env.	50.56	"	
d^1h^1 antér...	131. 8	131. 1 moy.	131.37	"	
e^2d^1 adjac...	139.25	139.10 moy. 139.39 Nordensk.	138.50	"	
e^2h^1 antér...	90°32′30″	90.24 moy.	90.27	e^1h^1 antér.........	90.
$d^{\frac{1}{2}}h^1$ antér..	143.19	142. 5 env.	142. 1	γh^1 antér.........	141.12
e^1h^1 antér...	90.24	91. 0 env.	90.19	$e^{\frac{1}{2}}h^1$ antér.......	
e^1b^2 adjac...	128. 9	128.13 moy.	127.55	$e^{\frac{1}{2}}\alpha$ adjac........	128.37
e^1h^1 postér..	89.36	89.30 moy.	89.41	$e^{\frac{1}{2}}h^1$ postér.......	89.56
$b^{\frac{1}{2}}h^1$ adjac..	141.27	141.30 moy.	141.46	αh^1 adjac.........	141.19
$b^{\frac{1}{2}}h^1$ sur e^1..	38.33	39.19 moy.	38.14	αh sur $e^{\frac{1}{2}}$........	38.41
$e^{\frac{1}{2}}h^1$ postér..	89.46	"	89.49	"	
* e^2m antér...	107. 6	107. 6 moy.	107.21	e^1h^3 antér.......	106.46
e^2m postér..	106. 8	106.26 moy.	106.34	e^1h^3 postér......	106.36
e^1m antér...	115. 4	115.10 moy. 115.18 Nordensk.	115.16	$e^{\frac{1}{2}}h^3$ antér........	114.55
d^1e^1 adjac...	135.39	135.28 moy.	135. 8	"	
e^1m postér..	114.20	114.29	114.40	$e^{\frac{1}{2}}h^3$ postér.......	114.48
$e^{\frac{1}{2}}m$ antér...	119.49	"	119.53	"	
$d^1e^{\frac{1}{2}}$ adjac...	127.43	"	126.22	"	
$b^{\frac{1}{2}}e^2$ adjac...	125.29	125.40 moy.	125.16	αe^1 adjac........	126.12

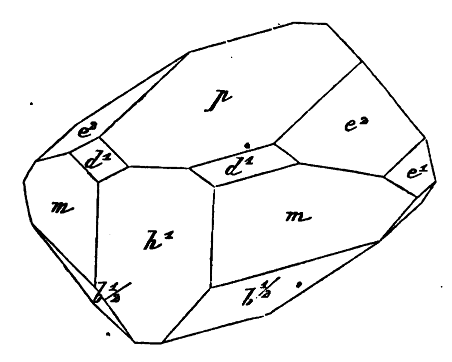
$$\gamma = \left(d^{\frac{1}{2}} d^{\frac{1}{6}} h^1\right) = 421$$

$$\alpha = \left(b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{6}} h^1\right) = 121$$

Les principales combinaisons de formes observées sur les fragments de cristaux que j'ai eus à ma disposition sont :

$$m h^1 p e^2 e^1 b^{\frac{1}{2}};\ m h^1 p e^2 e^{\frac{1}{2}} d^1;\ m h^1 p e^2 d^1 d^{\frac{1}{2}};\ m h^1 p e^2 e^1 d^1 b^{\frac{1}{2}}.$$

Les formes m et e^2 sont presque toujours prédominantes, ce qui donne aux cristaux l'aspect d'octaèdres rectangulaires; p et h^1 sont aussi très-développées et souvent raboteuses ou arrondies. En général, les faces d'une même forme ont des étendues très-inégales et les cristaux offrent alors un aspect irrégulier qui les éloigne plus ou moins de la figure théorique ci-contre.



Aucun clivage n'a été observé. La cassure est conchoïdale. Les lames minces sont transparentes ou translucides.

Comme je l'ai annoncé plus haut, certains cristaux se composent d'un noyau vert, fortement biréfringent et très-dichroïte, entouré d'une croûte jaunâtre monoréfringente; d'autres sont entièrement dénués de double réfraction.

Une plaque biréfringente, d'abord un peu épaisse et faiblement transparente, puis amincie et plus transparente, a donné successivement dans l'huile :

$$2H_{a.r.} = 98^\circ 22';\ 97^\circ 5'.$$

Autour de la bissectrice aiguë *positive*, la dispersion des

axes est notable avec $\rho > v$. La dispersion *horizontale* est fortement accusée.

Éclat vitreux. Poussière grisâtre.

Dureté = 4,5 à 5. Densité = 3,34.

Dans le matras, dégage un peu d'eau acide. Au chalumeau, fond lentement en verre noir. Avec le sel de phosphore, donne un verre jaune brunâtre qui pâlit par le refroidissement. Facilement attaquable par les acides, en faisant gelée.

En enflammant l'alcool dans lequel on a délayé la pâte obtenue par l'action de l'acide sulfurique sur un fragment réduit en poudre, la combustion a lieu avec une belle flamme verte caractéristique de l'acide borique.

Deux analyses *a*, par Paijkull, *b*, par Damour, ont fourni :

	a.	*b.*	Oxygène.	
Silice	31,87	33,00		17,60
Acide borique (différ.)	18,08	15,21		10,42
Alumine	1,50	»		
Oxyde ferrique	2,15	»		
Oxyde ferreux	16,25	18,18	4,04	
Oxyde manganeux	»	0,74	0,16	
Chaux	27,28	27,00	7,71	
Magnésie	0,52	»	»	12,55
Oxyde céreux, avec lanthane et didyme	»	2,56	0,36	
Soude	1,09	1,01	0,28	
Potasse	0,41	»		
Eau et matières volatiles	0,85	2,30		2,04
	100,00	100,00		
Densité	3,28	3,34		

Comme l'a fait remarquer M. Paijkull, les éléments constituants de la homilite se rapprochent bien de ceux d'une datholite ferrifère et faiblement hydratée; mais les quantités d'oxygène contenues dans ces éléments n'offrent

entre eux aucun rapport simple, ce qui tient sans doute à ce que les parties monoréfringentes des cristaux sont modifiées de façon à former, avec les parties biréfringentes qu'elles entourent, un mélange à proportions et à composition variables.

Ce qui semble confirmer cette manière de voir, c'est que, avec nos anciens cristaux de Stockōe et sur la même gangue que les échantillons récemment reçus de Norwége par M. Em. Bertrand, se trouvent des fragments cristallins ou des veines semi-transparentes, entièrement monoréfringentes, d'un brun plus ou moins foncé, à cassure résineuse et à poussière grise. Ces fragments, difficiles à distinguer et à séparer exactement de la homilite mono ou biréfringente et qui doivent, pour ainsi dire, être essayés un à un au chalumeau, ont une dureté égale à 4,5 environ; leur densité = 3,03 est notablement inférieure à celle de la homilite.

Dans le matras, ils dégagent une notable proportion d'eau acide, se gonflent et blanchissent. Au chalumeau, ils se boursouflent, blanchissent et fondent en un verre jaune brunâtre. Avec le sel de phosphore, ils forment un verre jaune à chaud, presque incolore après son refroidissement, et contenant un squelette de silice.

Ils s'attaquent facilement par les acides, et la solution acide donne un précipité blanc par l'acide oxalique.

L'alcool mélangé avec la pâte gélatineuse qu'on obtient en attaquant par une goutte d'acide sulfurique un fragment pulvérisé brûle avec une flamme verte, annonçant la présence de l'acide borique.

L'analyse a conduit M. Damour aux résultats suivants :

		Oxygène.	
Silice	28,01	14,94	15,85
Acide titanique	traces		
Zircone	3,47	0,91	
A reporter...	31,48		

			Oxygène.
Report...	31,48		
Acide borique (différence)	5,54		3,79
Alumine	3,31		1,54
Oxyde céreux	19,28	2,85	
Oxydes de didyme et de lanthane	8,09	1,15	
Oxyde ferreux	5,42	1,20	
Oxyde manganeux	1,35	0,30	8,97
Chaux	11,00	3,14	
Potasse	1,98	0,33	
Oxyde d'étain	0,45		
Eau	12,10		10,64
	100,00		

Comme on le voit par les nombres qui précèdent, le minéral monoréfringent, borifère et hydraté, de Stocköe, analysé par M. Damour, diffère autant de la homilite de Paijkull que de l'Erdmannite de Blomstrand. Le grand nombre d'éléments qu'il renferme et les rapports compliqués qui existent entre leurs proportions d'oxygène paraissent devoir le faire regarder plutôt comme une sorte de pseudomorphose, que comme une de ces nombreuses espèces, à constitution complexe et singulière, dont le sol de la Norwége et de la Suède semblent avoir le privilége.

Quant à l'Erdmannite proprement dite, il est probable que c'est elle qui accompagne la homilite et la substance précédente, avec laquelle il est très-facile de la confondre, et qui se présente comme elle sous la forme de petites masses ou de veinules monoréfringentes à cassure résineuse, d'un brun foncé, dans lesquelles l'essai n'indique aucune trace d'acide borique.

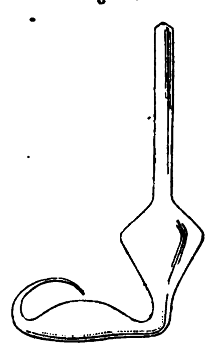
ANALYSE D'UN VIN ANTIQUE,

CONSERVÉ DANS UN VASE DE VERRE SCELLÉ PAR FUSION;

PAR M. BERTHELOT.

1. Ayant eu l'occasion de voir à Marseille, dans la remarquable collection d'objets antiques qui porte le nom de *Musée Borely*, un vase de terre scellé par fusion et renfermant un liquide, il me parut que l'examen de ce liquide, conservé depuis tant de siècles à l'abri des agents extérieurs, pourrait offrir un grand intérêt. M. Maglione, maire de Marseille, empressé à favoriser tout progrès scientifique, voulut bien m'autoriser à ouvrir le vase et à

Fig. 1.



en extraire le liquide ; ce que je fis, avec le concours obligeant de M. Penon, directeur du Musée, et de M. Favre, doyen de la Faculté des Sciences. Je rapportai le liquide à Paris et je viens d'en faire l'analyse : c'est un échantillon de vin, déposé probablement comme offrande aux mânes, dans un tombeau, et qui nous apporte un curieux témoignage sur la composition des vins fabriqués il y a quinze ou seize cents ans.

2. Donnons quelques détails sur la forme et la nature du vase.

C'est un long tube de verre, renflé d'abord comme une ampoule, puis recourbé à angle droit en formant une deuxième ampoule, terminée elle-même en pointe recourbée.

Cette forme a dû lui être donnée afin de permettre de le déposer à terre dans le tombeau sans qu'il roulât.

La longueur de l'objet est de 35 centimètres. La capacité totale des ampoules réunie à celle du tube, 35 centimètres cubes environ; le volume du liquide, 25 centimètres cubes. Ce tube a été fabriqué en verrerie. Après l'introduction du liquide, il a été fermé à l'origine du tube et à sa partie supérieure, par une fusion nette, limitée à une portion très-courte, en un mot tout à fait semblable à celle que nous pourrions produire aujourd'hui à la lampe. Aussi me paraît-il probable que la fusion n'a pas eu lieu sur un feu de charbon, mais précisément dans la flamme d'une lampe.

L'antiquité du vase est manifestée par une patine caractéristique; le verre s'exfolie par places, en feuillets minces et irisés. Ayant essayé, après l'avoir ouvert, de le refermer à la lampe, je n'ai pu y parvenir, le verre, dévitrifié à l'intérieur, se fendillant et devenant d'un blanc opaque sous le jet du chalumeau : c'est là encore un signe d'antiquité.

3. Cet objet a été trouvé aux Aliscamps, près d'Arles, dans la vaste région qui a servi de cimetière à l'époque romaine, en un lieu où l'on a rencontré beaucoup d'autres objets en verre antique. D'après une lettre que je reçois de M. Penon, ce tube aurait été trouvé par « des ouvriers travaillant aux chantiers où se trouvent actuellement les ateliers du chemin de fer... Il gisait, nu, dans une motte de terre, qui, en roulant sous le pic, s'entr'ouvrit et le montra intact, recouvert d'une patine assez épaisse, due à la décomposition du verre, et qui s'écailla en partie sous les doigts des ouvriers... » On aurait aussi trouvé, quelques

jours avant, dans le voisinage, cinq bouteilles de verre renfermant un liquide vineux; mais les ouvriers les brisèrent par ignorance. « Les divers objets dont je vous entretiens », ajoute M. Penon, « ont été trouvés dans la couche *romaine* et *au-dessous* des terrains où l'on retrouve ordinairement des objets de l'époque chrétienne. » M. Alexandre Bertrand, conservateur du Musée de Saint-Germain, a bien voulu m'écrire aussi sur le même sujet; il me dit que les archéologues sont disposés à croire qu'il y avait à Arles une fabrique où l'on travaillait le verre avec beaucoup d'art. Le tube que j'ai étudié « serait un produit indigène, probablement des premiers temps de l'occupation romaine ».

Ce tube fut recueilli et acheté par M. Augier, qui a cédé depuis sa collection d'objets de verre à la ville de Marseille, pour le Musée Borely (1).

M. Quicherat l'a signalé en 1874, dans son intéressant article : *De quelques pièces curieuses de verrerie antique* (*Revue archéologique,* nouvelle série, t. XXVIII, p. 80 et *Pl. XIII,* p. 73). Il y fait encore mention de divers vases analogues contenant des liquides enfermés entre deux plaques de verre soudées, l'un trouvé en Angleterre, deux autres à Thionville. On m'a désigné aussi deux objets de cette espèce, qui existeraient au Musée de Rouen (2). M. de Longpérier connaît des vases de verre analogues, à double

(1) Quelques personnes ont regardé ce tube comme une sorte d'instrument de Physique, voire même de thermomètre : opinion que la forme, le diamètre du tube, la disposition et la nature du liquide, non plus que la date de fabrication, ne me paraissent pas confirmer.

(2) M. Girardin a eu l'obligeance de me faire donner l'un de ces derniers vases. C'est un *balustre* creux, c'est-à-dire la portion intermédiaire du pied d'un verre à boire, qui paraît être l'un des produits des gentilshommes verriers de la Renaissance. Le liquide était formé, d'après mon analyse, par de l'eau, neutre, renfermant une très-petite quantité de sulfates de chaux et de soude, ainsi qu'une trace de chlorures et de silice.

Ce liquide s'est introduit par un trou imperceptible, situé à la face supérieure du balustre (c'est-à-dire au fond du verre) et que j'ai pu déboucher. Cette introduction pourrait bien être due à une infiltration accidentelle.

rebord circulaire, creux et rempli de liquide. Un flacon antique bouché au feu, et contenant un liquide, trouvé à Pompey (Meurthe), se trouvait au Musée lorrain, détruit par l'incendie de 1871 [1].

Ces renseignements prouvent que l'art de sceller le verre par fusion (ce que les alchimistes ont appelé depuis le *sceau d'Hermès*, ou scellement hermétique) était déjà connu des anciens. J'ai cru devoir les rapporter, afin de prévenir tout doute sur l'authenticité du liquide que j'ai analysé.

4. Le volume total du liquide s'élevait à 25 centimètres environ, et l'espace vide excédant, laissé dans le tube, a une dizaine de centimètres cubes.

Ce liquide est jaunâtre, il renferme une matière solide en suspension, laquelle ne se dépose pas, même à la suite d'un repos prolongé. Cependant on réussit à éclaircir le liquide par des filtrations réitérées : le liquide transparent conserve une teinte ambrée. Le dépôt, d'un jaune brunâtre, ne renfermait pas de résine ou autre substance caractéristique : il résultait, sans doute, de l'altération lente de la matière colorante primitive.

Le liquide possède une odeur franchement vineuse, très-

---

[1] M. Al. Bertrand m'ayant encore signalé un liquide contenu dans un vase de verre bleu du Musée du Louvre (collection Durand), je me suis adressé à notre confrère, M. Ravaisson, et à M. de Villefossé; ils ont bien voulu m'autoriser à extraire ce liquide, qui suintait lentement à travers les fêlures d'un grand vase bleu, entièrement clos au feu, dans les conditions mêmes de sa fabrication. Je dois les remercier ici de leur obligeance. Il n'y avait plus que 5 à 6 centimètres cubes de liquide, formé par de l'eau sensiblement pure. Il semble que cette eau se soit introduite autrefois par voie d'infiltration à travers les fissures du vase, probablement placé sous la terre. En effet, ce dernier n'offrait aucun orifice apparent, qui ait pu être scellé ou bouché après l'introduction volontaire d'un liquide. Le vase lui-même possède cependant une légère odeur de vinaigre aromatique; mais cette odeur doit être due à un dépôt extérieur, car l'eau que j'ai extraite de l'intérieur du vase était neutre, inodore et insipide. Sa distillation n'a rien fourni.

sensiblement aromatique et rappelant en même temps celle du vin qui a été en contact avec des corps gras. La saveur en est chaude et forte, en raison à la fois de la présence de l'alcool, de celle des acides et d'une trace de matière aromatique. L'analyse, rapportée à 1 litre, a donné :

Alcool	45cc,0
Acides fixes (évalués comme acide tartrique libre)	3gr,6
Bitartrate de potasse	0gr,6
Acide acétique	1gr,2

Tartrate de chaux, notable. Traces d'éther acétique.

Ni chlorures ni sulfates sensibles. La matière colorante n'existait plus dans la liqueur, du moins en proportion suffisante pour être modifiée par les alcalis ou précipitée par l'acétate de plomb. Il n'y avait que des traces de sucre, ou plus exactement de matière susceptible de réduire le tartrate cupropotassique, soit avant, soit après l'action des acides ; ce qui prouve que le vin n'avait pas été miellé.

On remarquera que la dose d'alcool est celle d'un vin faible ; la proportion d'acide libre est dans les limites normales : elle a dû être diminuée par la réaction des alcalis provenant de l'altération du verre. La crème de tartre est peu abondante, probablement à cause de la présence de la chaux. L'alcool, dosé d'abord par les procédés alcoométriques ordinaires, a été rectifié de nouveau et séparé de l'eau au moyen du carbonate de potasse cristallisé ; ce qui a fourni une quantité correspondant à peu près au dosage primitif. Cet alcool contient une trace d'une essence volatile, qui rendait opalescente la liqueur distillée. L'alcool séparé par le carbonate de potasse possède une odeur très-sensible d'éther acétique ([1]).

([1]) Dans un liquide aussi ancien, l'équilibre d'éthérification peut être regardé comme atteint ; je rappellerai que, d'après les lois que j'ai observées pour cet équilibre (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. I, p. 332 et 334), 0gr,3 environ d'alcool par litre doivent se trouver combinés aux acides, en partie sous forme d'acides éthérés, en partie sous forme

5. En résumé, le liquide analysé se comporte comme un vin faiblement alcoolique et qui aurait subi, avant d'être introduit dans le tube, un commencement d'acétification : la proportion d'oxygène contenu à l'origine dans l'air de l'espace vide n'eût pas suffi pour produire la dose d'acide acétique observée, car elle équivaudrait au plus à $0^{gr},15$ d'alcool changé en acide (pour 1 litre).

On sait que l'acétification à l'air s'opère aisément dans un vin si peu alcoolique; c'est probablement en vue de la prévenir que l'on y avait ajouté, pendant sa fabrication ou depuis, quelque matière aromatique, conformément aux pratiques connues des anciens dans la conservation du vin.

Quant au motif par lequel ce vin avait été si soigneusement enfermé dans un vase de verre scellé par fusion, l'opinion la plus vraisemblable paraît être celle qui l'attribuerait à un usage pieux, telle qu'une offrande aux mânes d'un mort dans son tombeau. Le lieu d'origine du tube, c'est-à-dire les Aliscamps (*Campi Elysei*), endroits de sépulture recherchés pendant plusieurs siècles, est d'accord avec cette opinion.

J'ajouterai que l'on rencontre fréquemment dans les tombeaux romains [1] des fioles et autres vases renfermant des sédiments rougeâtres, qui pourraient bien, dans certains cas, avoir contenu du vin à l'origine; mais le liquide s'est évaporé, n'étant pas préservé, comme le nôtre, par un scellement hermétique.

---

d'éthers neutres. La présence de l'éther acétique est conforme à cette indication; mais j'avais trop peu de matière pour le doser.

(1) Ces vases ont été rencontrés quelquefois dans des tombes renfermant une invocation aux mânes : *Dîs manibus*. *Voir* deux Mémoires de M. Edm. Leblant, *Sur le vase de sang*, l'un publié chez Durand, en 1848, p. 23, l'autre extrait de la *Revue archéologique*, p. 4, 13, 19; 1869.

Les sédiments mériteraient d'être l'objet d'une analyse chimique approfondie, malgré les causes nombreuses d'altération ou de mélange qui ont pu influer, dans le cours des siècles, sur leur composition.

ACTION DU BROME SUR L'ACIDE PYROTARTRIQUE;

PAR M. EDME BOURGOIN.

Le brome réagit sur la plupart des matières organiques, quelquefois à la température ordinaire, le plus souvent à chaud et en vase clos. Lorsque l'on examine les résultats obtenus jusqu'ici, on est frappé de la diversité des produits signalés dans une même réaction et des contradictions existant parfois entre deux auteurs qui se sont occupés du même sujet. Déjà, à propos de mes recherches dans la série succinique, j'avais remarqué que quelques-unes de ces divergences devaient être attribuées en grande partie à ce que l'on n'avait pas opéré à des températures suffisamment fixes; en d'autres termes, que la pureté du produit ou des produits de la réaction, ainsi que leur nature, dépendait non-seulement des rapports entre les matières réagissantes, mais aussi, et dans une large mesure, de la température. L'étude de l'action du brome sur l'acide pyrotartrique va venir à l'appui de cette assertion.

L'acide pyrotartrique qui m'a servi dans les expériences qui vont suivre a été obtenu par la distillation de l'acide tartrique ordinaire, d'après la méthode de Arppe, modifiée par M. Béchamp. Seulement, au lieu d'effectuer les purifications à l'aide du charbon ou de l'alcool, comme on l'a conseillé, ce qui ne donne pas de résultats satisfaisants, j'ai trouvé qu'il était plus avantageux d'opérer de la manière suivante : le produit distillé est additionné de trois ou quatre fois son volume d'eau, puis filtré, afin de séparer un liquide empyreumatique dont il est impossible d'éviter la formation; on évapore ensuite au bain-marie, de manière à obtenir du premier coup une belle cristal-

lisation ([1]). Les eaux mères, plus ou moins colorées, sont saturées à demi par de la potasse caustique, afin d'obtenir du bipyrotartrate de potassium. Ce sel, peu soluble dans l'eau froide, est purifié par cristallisation dans l'alcool faible. Il permet au besoin de régénérer l'acide à l'état de pureté, au moyen de l'acide sulfurique et de l'éther, par exemple.

I. — *Action de* 1 *molécule de brome.*

En vue de préparer l'acide pyrotartrique monobromé, j'ai fait réagir en vase clos sur l'acide pyrotartrique une molécule de brome, dans les proportions suivantes :

Acide pyrotartrique pur	15^{gr}
Brome....................	6^{cc}
Eau	20^{cc}

A la température de 120 degrés, la réaction exige environ cinquante-six heures pour être complète. Au fond des tubes, on trouve quelques gouttelettes denses, insolubles, dont la nature sera définie plus loin. Au-dessous de 100 degrés, la réaction est extrêmement lente, car à 94-95 degrés il ne faut pas moins de seize jours pour la terminer.

Par le refroidissement, il se dépose une petite quantité d'un corps qui paraît être de l'acide pyrotartrique monobromé. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il n'est pas susceptible de fondre sans se décomposer : à 180 degrés, il donne d'abondantes vapeurs blanches et disparaît sans résidu; chauffé brusquement

([1]) Il se forme parfois un premier dépôt de cristaux soyeux, peu solubles. Ce dépôt, toujours faible d'ailleurs, est du sulfate de chaux, tirant son origine, probablement par entraînement mécanique, de la pierre ponce mélangée à l'acide tartrique.

vers 196 degrés, il fond, se colore, abandonne de l'acide bromhydrique et disparaît lentement en laissant une trace de matière charbonneuse. Comme il ne se produit qu'en très-petite quantité, je ne suis pas parvenu jusqu'ici à l'obtenir à l'état de pureté parfaite, car j'ai toujours prouvé à l'analyse une proportion de brome notablement inférieure à celle qu'indique la théorie.

Lorsque l'on a séparé ce dépôt, on obtient un liquide limpide qui abandonne à l'évaporation une grande quantité de cristaux parfaitement blancs : c'est un mélange d'acide pyrotartrique et d'un corps nouveau, que je décrirai ici sous le nom d'*anhydride bromocitrapyrotartrique*. Ce dernier corps, une fois formé, est peu soluble dans l'eau froide, ce qui permet de le séparer de l'acide pyrotartrique auquel il est mélangé.

L'attaque du brome dans les conditions précitées est donc très-irrégulière, circonstance qui paraît due à ce que les premiers dérivés bromés de l'acide pyrotartrique sont plus facilement attaqués par le brome que l'acide lui-même.

Contrairement à mes prévisions, je n'ai pas observé la production d'un corps possédant la composition des dérivés pyrogénés de l'acide citrique.

II. — *Action de 2 molécules de brome; anhydride bromocitrapyrotartrique.*

D'après Lagermark ([1]), lorsque l'on chauffe à 120 degrés 10 parties d'acide pyrotartrique avec 24 parties de brome et 10 parties d'eau, on obtient les produits suivants : du bromoforme, du bromoxaforme, de l'anhydride bromocitraconique, un produit huileux à odeur de

([1]) *Zeitschrift für Chemie*, nouvelle série, t. VI, p. 299; 1870.

goudron, un acide incolore qui n'a pas été isolé à l'état de pureté.

En reprenant cette expérience dans les mêmes conditions, j'ai obtenu un résultat beaucoup plus simple : il ne se forme en réalité qu'un seul corps cristallisé, ayant la composition de l'anhydride bromocitraconique de M. Kekulé, et possédant des propriétés très-analogues.

Ayant observé quelques différences entre ces deux corps, je désignerai celui qui dérive de l'acide pyrotartrique sous le nom d'*anhydride bromocitrapyrotartrique*, mot qui rappelle à la fois l'origine de ce corps et sa composition.

Cela posé, voici un résumé des nombreuses expériences que j'ai faites pour déterminer l'action du brome sur l'acide pyrotartrique dans les proportions de 2 molécules du premier pour 1 du second.

J'ai chauffé en vase clos le mélange suivant :

Acide pyrotartrique............	10^{gr}
Brome	8^{cc}
Eau......................	10^{cc}

A la température de 100 degrés, la réaction est extrêmement lente, car il ne faut pas moins de cent quatre-vingt-dix heures de chauffe pour la terminer; pendant tout ce temps le bain à l'huile a été rigoureusement maintenu à 100 degrés au moyen d'un régulateur de Schlœsing.

A 115 degrés, il faut soixante-deux heures environ pour obtenir ce résultat; à 120 degrés, quarante-deux heures sont encore nécessaires, et non pas deux heures, comme on l'a dit. Enfin, à 133-134 degrés, l'absorption du brome est terminée en neuf heures [1]; mais, à cette

---

[1] Ce dernier essai démontre que Lagermark a opéré à une température bien supérieure à 120 degrés, puisqu'il dit qu'il se fait parfois dans les tubes un dépôt de charbon, ce que je n'ai observé dans aucun cas,

température, l'acide bromhydrique, qui se dégage à l'ouverture des tubes, est accompagné d'une grande quantité d'acide carbonique, et la réaction, tout en marchant dans le même sens, perd de sa netteté.

Quoi qu'il en soit, lorsque l'opération est terminée, on trouve ordinairement dans chaque tube deux couches liquides qui se prennent chacune en cristaux par le refroidissement.

1° Une couche inférieure, dense, qui ne se forme toutefois que dans les derniers moments de chauffe, et dont on évite la formation en arrêtant à temps l'expérience;

2° Un liquide aqueux, incolore, qui se remplit brusquement de lamelles brillantes, nacrées, très-légères. Lorsque le refroidissement est très-lent, il se forme parfois des aiguilles cristallines qui impriment à la masse une structure fibreuse d'un bel effet. En égouttant ce dépôt, on recueille une eau mère ne donnant à l'évaporation, en dehors du corps précédent, que de l'acide bromhydrique.

Les deux composés précédents, si différents d'aspect, ne sont en réalité constitués que par un seul et même corps, répondant à la formule $C^{10}H^{8}BrO^{6}$.

Seulement, le premier est imprégné d'une petite quantité d'un carbure bromé, en proportion d'autant plus faible toutefois que la température à laquelle on a effectué la réaction a été moins élevée. C'est ainsi qu'au voisinage de 100 degrés ce produit secondaire se réduit en une seule gouttelette qui est insoluble dans l'eau et qu'il est facile de séparer, les cristaux étant au contraire très-solubles dans l'eau chaude. On obtient alors ces cristaux

---

même à 150 degrés. L'acide normal de M. Reboul est moins stable, car, à 145 degrés, le contenu des tubes prend une teinte noirâtre après deux heures seulement.

à l'état de pureté, jouissant de toutes les propriétés de ceux qui dérivent du liquide aqueux. Voici leur analyse :

I. 0,4505, brûlés par le chromate de plomb, ont donné : acide carbonique, 0,518; eau, 0,083.

II. 0,3205 de la matière précédente fondue ont donné : acide carbonique, 0,369; eau, 0,054.

III. 0,425, par la méthode de Carius, ont fourni 0,406 de bromure d'argent.

IV. 0,152 de la matière précédente fondue ont fourni 0,146 de bromure d'argent.

Ces nombres, traduits en centièmes, conduisent aux chiffres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.
C^{10}	31,36	31,4	»	»	31,41
H^3	2,	1,87	»	»	1,57
Br	»	»	40,6	40,9	41,89
O^6	»	»	»	»	25,13

L'anhydride bromocitrapyrotartrique fond à 104-105 degrés. J'ai vérifié ce point de fusion sur un grand nombre d'échantillons provenant d'opérations différentes, et j'ai toujours trouvé un chiffre compris entre 104 et 105 degrés.

D'après M. Kekulé, l'anhydride bromocitraconique fond vers 95 degrés. J'ai préparé ce corps en traitant par le brome l'anhydride citraconique parfaitement pur, et j'ai constaté que son point de fusion était exactement de 95 degrés.

L'anhydride bromocitrapyrotartrique présente le phénomène de surfusion à un haut degré, car le bain d'huile dans lequel on le maintient fondu peut être graduellement refroidi d'une quarantaine de degrés sans que la solidification ait lieu : il cristallise ensuite brusquement en reprenant son point de fusion primitif.

Sa densité à 23 degrés, rapportée à celle de l'eau à 4 degrés, est égale à 1,935.

Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans le chloroforme, même à chaud. Il est très-peu soluble dans l'eau froide, ou mieux il ne paraît susceptible de s'y dissoudre qu'à la manière des anhydrides, c'est-à-dire en se combinant aux éléments de l'eau.

Lorsqu'on le chauffe dans un tube avec une petite quantité d'eau sur une lampe à alcool, une partie se dissout, une autre fond en un liquide incolore, mais le tout entre en dissolution par l'agitation. La solution, quoique très-concentrée, puisqu'elle se prend parfois en masse du jour au lendemain, ne cristallise pas par l'addition de quelques cristaux du corps primitif. Est-elle étendue, on peut la concentrer à chaud, au bain d'eau, sans qu'il se dépose d'anhydride liquide au fond de la capsule.

Lorsqu'on sature cette solution par l'ammoniaque, et qu'on y ajoute ensuite peu à peu du nitrate d'argent, il se forme d'abord un précipité blanc qui disparaît par l'agitation, puis qui devient stable et très-abondant sous l'influence d'un excès de réactif. Ce précipité, qui se présente sous forme de fins prismes microscopiques, est très-peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque. Chauffé avec de l'eau, il prend rapidement une teinte brune.

J'ai étudié de plus près cette altération en opérant en vase clos à une température de 130 degrés. Après douze heures de chauffe, j'ai recueilli une grande quantité de gaz ayant une odeur désagréable, comme alliacée. L'acide carbonique qu'il contient ayant été absorbé par la potasse, le résidu a brûlé avec une belle flamme blanche; il était entièrement absorbable par le brome; avec le protochlorure de cuivre ammoniacal, il a donné lieu au précipité jaune caractéristique d'allylénure cuivreux. C'est donc de l'allylène.

Voici du reste l'analyse du mélange gazeux :

Gaz	191	$C^2O^4 = 181,5$
Après l'action de la potasse	9,5	
» du pyrogallate	»	
» du chlorure cuivreux ammoniacal	0,8	$C^6H^4 = 8,7$

d'où l'on déduit :

Acide carbonique	95,4
Allylène	4,6

Traité de la même manière, le bromocitraconate d'argent m'a également donné un mélange d'acide carbonique et d'allylène.

En résumé, l'anhydride bromocitrapyrotartrique, isomérique avec l'anhydride bromocitraconique, est le seul corps qui prenne naissance quand on fait réagir 2 molécules de brome sur 1 molécule d'acide pyrotartrique.

Dans aucun cas, je n'ai observé la formation du bromoforme ni celle du bromoxaforme : j'ai assez multiplié mes expériences pour être tout à fait affirmatif sur ce point.

Il ne se produit pas non plus d'acide bibromosuccinique, corps qui se forme si facilement, ainsi que nous l'avons démontré, M. Reboul et moi, aux dépens de l'acide normal (1).

Quant au mécanisme qui donne naissance à l'anhydride bromocitrapyrotartrique, on peut admettre qu'il y a d'abord formation d'un dérivé dibromé peu stable :

$$C^{10}H^8O^8 + 4Br = 2HBr + C^{10}H^6Br^2O^8;$$

puis que ce dernier perd 1 molécule d'acide bromhydrique, et ensuite, pour cristalliser, 1 molécule d'eau :

$$C^{10}H^6Br^2O^8 = HBr + H^2O^2 + C^{10}H^3BrO^6.$$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XI, p. 557.

III. — *Action de 4 molécules de brome; bromhydrate d'éthylène tribromé.*

Dans le but d'obtenir les produits ultimes de l'action du brome sur l'acide pyrotartrique, j'ai traité en vase clos le mélange suivant :

Acide pyrotartrique.........	6^{gr},5
Brome....................	10^{cc}
Eau......................	50^{cc}

La température étant maintenue à 130-132 degrés, il ne faut pas moins de trente-six heures pour que le brome soit absorbé. A 152 degrés, quinze heures suffisent pour obtenir ce résultat. Toutefois, au point de vue de la pureté du produit de la réaction, il est préférable d'opérer à une température moins élevée

A l'ouverture, il se dégage de l'acide carbonique en abondance. Au fond de chaque tube, on trouve un liquide dense, surmonté d'une couche aqueuse qui dégage à chaud de l'acide bromhydrique et qui ne laisse presque rien à l'évaporation. Le liquide dense, insoluble dans l'eau, est donc le seul produit important qui prenne naissance dans les conditions de l'expérience. Voici ses propriétés :

Après lavage avec une dissolution étendue de potasse caustique, il est incolore et transparent. Il possède une odeur éthérée et comme camphrée; ses vapeurs irritent fortement les yeux en provoquant un larmoiement des plus douloureux; sa saveur est piquante, très-sucrée. Sa densité à zéro est égale à 2,93. Chauffé graduellement, il se colore, distille vers 200 degrés en se décomposant partiellement.

D'après son analyse, il répond à la formule $C^4H^2Br^4$. Voici quelques analyses de produits obtenus entre 106 et 152 degrés :

I. 0,629 ont donné : acide carbonique, 0,155; eau, 0,059.

II. 0,439 ont donné : acide carbonique, 0,111; eau, 0,036.

III. 0,366 ont fourni, par la méthode de Carius, 0,786 de bromure d'argent.

IV. 0,348 ont fourni 0,758 de bromure d'argent.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.
Carbone	6,7	6,9	»	»	6,94
Hydrogène.....	1,0	0,9	»	»	0,58
Brome.........	»	»	92,64	92,6	92,48

Soumis à l'action d'un mélange réfrigérant, il se prend en cristaux vers 17 degrés au-dessous de zéro. Il se distingue par là très-nettement du perbromure d'acétylène, car j'ai constaté que ce dernier composé reste parfaitement limpide à — 20°.

D'après la manière dont il se comporte avec les réactifs, on doit le considérer comme du bromhydrate d'éthylène tribromé, corps qui me paraît identique avec le bibromure d'éthylène bibromé, lequel se solidifie aussi dans un mélange réfrigérant et possède d'ailleurs les mêmes propriétés physiques.

Il existerait donc trois corps répondant à la formule $C^4H^2Br^4$.

1° Le *perbromure d'acétylène,* qui résulte de la combinaison directe de l'acétylène avec le brome et qui reste liquide dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin;

2° Le *bromhydrate d'éthylène tribromé* ou bibromure d'éthylène bibromé, qui se solidifie vers 17 degrés au-dessous de zéro;

3° L'*hydrure d'éthylène tétrabromé,* corps cristallisé qui fond à 54°,5 et qui répond à l'acide succinique ainsi qu'à l'acide pyrotartrique normal.

Le bromhydrate d'éthylène tribromé est attaqué par l'acide nitrique fumant; si l'on opère en présence du

nitrate d'argent, il y a formation de bromure d'argent, même à froid.

Dissous dans une dissolution alcoolique de potasse, il donne immédiatement naissance à un dépôt de bromure de potassium. En ajoutant ensuite de l'eau, il se précipite un carbure liquide qui absorbe le brome et se transforme alors en un beau corps cristallisé, le bromure d'éthylène tribromé.

Théoriquement, le brome, en réagissant sur l'acide pyrotartrique, devrait fournir du tétrabromure d'allylène ou un isomère,

$$C^{10}H^8O^8 + 4Br^2 = 2C^2O^4 + 4HBr + C^6H^4Br^4.$$

Sans chercher ici à expliquer le mécanisme probable qui préside à la formation du bromhydrate d'éthylène tribromé et non à celle du tétrabromure d'allylène, je me contenterai de faire observer que l'acide pyrotartrique normal se comporte d'une manière analogue sous l'influence du brome, puisqu'il donne naissance à de l'hydrure d'éthylène tétrabromé. Ces deux acides fournissent deux séries parallèles de dérivés dont l'isomérie se poursuit jusque dans les composés qui ne renferment plus que 4 équivalents de carbone.

RECHERCHES SUR LA NATURE DES GAZ
CONTENUS DANS LES TISSUS DES FRUITS;

PAR M. ACH. LIVACHE.

Plusieurs observateurs ont déjà cherché à déterminer la nature des gaz contenus dans les fruits : le résultat de leurs recherches les a conduits à admettre que ces gaz offrent une composition chimique sensiblement différente de celle de l'atmosphère, composition dans laquelle l'acide carbonique figurerait pour une proportion importante.

Dans toutes les expériences qui ont été entreprises à ce sujet,

on s'est attaché à recueillir les gaz après avoir fait éclater les fruits sous le mercure, ou après les avoir réduits en une pulpe dont on soumettait le jus à l'action de la chaleur. Cette manière de faire offre prise à la critique ; lorsqu'on réfléchit, en effet, à la facilité avec laquelle s'oxydent les pulpes végétales, on se trouve conduit à se demander si les gaz, ainsi recueillis, ne sont pas le résultat d'une transformation postérieure à la rupture des fruits.

Cette considération m'a conduit à reprendre l'étude des gaz contenus dans les fruits, en m'attachant à recueillir ces gaz préalablement à toute lésion du tissu végétal.

On doit à M. Schlœsing une excellente méthode d'analyse des végétaux, qui consiste à immerger ceux-ci dans l'éther : ce liquide déplace rapidement les sucs contenus dans les tissus; ceux-ci s'échappent des cellules où ils sont enfermés, et l'éther prend leur place. En appliquant cette méthode à diverses analyses végétales, j'ai remarqué que les gaz contenus dans les fruits se déplacent dans les mêmes circonstances, et j'ai pensé que, pour résoudre le problème que je m'étais posé, je pourrais utiliser avec succès cette méthode. Cependant, à l'éther, dont la grande tension de vapeur aurait gêné les résultats, j'ai substitué l'alcool, au contact duquel les fruits se comportent de la même façon, le déplacement total des gaz étant seulement un peu plus lent avec l'alcool qu'avec l'éther.

Les fruits, entiers et bien sains, ont été introduits dans des éprouvettes pleines de mercure, et là immergés dans l'alcool absolu, préalablement bouilli. Dans ces conditions, on voit aussitôt se dégager des fruits, et en grand nombre, de petites bulles gazeuses, qui, peu à peu, se réunissent au-dessus de l'alcool et que l'on peut recueillir par les procédés ordinaires. En opérant ainsi avec des fruits bien sains, et en prenant les précautions nécessaires pour éviter les erreurs dues à la tension de la vapeur d'alcool qui reste mélangée aux gaz recueillis, on constate que ceux-ci ne renferment pas d'acide carbonique et que le gaz dégagé des fruits entiers est un mélange d'oxygène et d'azote, se présentant dans le même rapport que dans l'air atmosphérique.

Voici le résultat de quelques-unes des expériences que j'ai faites dans ces conditions :

	Volume de fruits en expér. cc	Gaz dégagé pour 100 cent. cubes de fruits. cc	Acide carbonique.	Azote.	Oxygène.	Rapport de l'azote à l'oxygène.
Cerises	55	10,54	néant	8,36	2,18	3,8
Cerises (charnues)	23	15,90	»	12,50	3,40	3,7
Oranges	30	11,66	»	9,67	2,39	3,8
Groseilles à maquereau	54	15,18	»	12,04	3,14	3,8
Tomates	35	14,82	»	11,72	3,10	3,7
Tomates	60	15,90	»	12,50	3,40	3,7

Après avoir examiné les gaz qui s'étaient ainsi dégagés des fruits entiers, j'ai écrasé ceux-ci dans l'éprouvette même, et obtenu ainsi une quantité de gaz très-faible relativement à la masse primitivement dégagée ; séparée immédiatement sans laisser aux transformations postérieures le temps de se produire, cette dernière portion de gaz s'est présentée avec la même composition que la première portion analysée. Enfin l'alcool dans lequel les fruits étaient plongés a été examiné séparément et j'ai constaté qu'il ne contenait pas d'acide carbonique dissous.

Ce premier point établi, il était important de démontrer que la composition primitive du gaz contenu dans les fruits se trouve profondément modifiée, lorsque, par la réduction de ces fruits en masse pultacée, les gaz se trouvent mis en contact intime avec les divers produits dont le tissu végétal est rempli. Dans ce but, après avoir introduit dans l'éprouvette des groseilles à maquereau et les y avoir écrasées, je les ai laissées ainsi deux heures en place, et c'est seulement après ce temps que j'ai introduit l'alcool destiné à déterminer le départ du gaz contenu dans la pulpe. Les gaz obtenus dans ces conditions se sont toujours montrés formés par un mélange d'oxygène, d'acide carbonique et d'azote, tandis que l'expérience faite en plongeant dans l'alcool le fruit intact ne donne que de l'oxygène et de l'azote. En prenant des tissus faciles à écraser, tels que ceux des cerises, des oranges, des tomates, etc., j'ai constaté la disparition totale de l'oxygène, qui, dans ce cas, se trouve remplacé par de l'acide carbonique, et, de plus, j'ai reconnu que la quantité d'acide carbonique ainsi recueillie, et qui, d'abord, correspondait à la transformation de l'oxygène contenu dans le fruit, augmentait d'autant plus que les fruits étaient abandonnés plus longtemps à eux-mêmes. Ce dernier fait vient confirmer les recherches antérieures de M. Ca-

hours (*Comptes rendus*, t. LVIII, p. 495) et de MM. Lechartier et Bellamy (*Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1035). Je joins ici le résultat de quelques-uns des essais que j'ai faits dans ces conditions.

	Volume de fruits en expér.	Gaz dégagé pour 100 cent. cubes de fruits.	Acide carbonique.	Oxygène.	Azote.	Rapport de l'azote à la somme de l'oxygène et de l'acide carbonique.
	cc	cc				
Oranges	40	12,20	0,44	2,16	9,60	3,7
Oranges	80	12,58	0,52	2,10	9,96	3,8
Groseilles à maquereau	43	16,50	2,39	1,11	13,00	3,7
Tomates	30	16,00	3,33	néant	12,67	3,8

Si l'on opère sur des fruits délicats, dont les tissus s'altèrent même par les simples froissements du transport, on constate des faits qui viennent encore à l'appui de ces observations. Ainsi une expérience a été faite sur des fraises à peine froissées par le transport, et j'y ai constaté la présence d'azote, d'oxygène et d'acide carbonique; mais, encore dans ce cas, l'expérience a montré que le rapport de l'azote à la somme de l'oxygène et de l'acide carbonique était bien égal au rapport de l'azote à l'oxygène dans l'air.

En résumé, si l'on considère un fruit bien sain, les gaz contenus dans ses tissus sont formés d'un mélange d'azote et d'oxygène, dans les proportions où ils se trouvent dans l'air atmosphérique.

Si le tissu vient à être déchiré, une simple combustion se produit tout d'abord; l'oxygène est rapidement transformé en acide carbonique.

Enfin, si l'on abandonne à lui-même le fruit ainsi déchiré, il s'établit, au sein de la pulpe, une véritable fermentation, identique, sans doute, à la fermentation intracellulaire signalée par MM. Lechartier et Bellamy, et il se produit un dégagement abondant d'acide carbonique, tandis que l'azote ne subit aucune modification.

Ce travail a été fait au Conservatoire des Arts et Métiers, dans le laboratoire de M. Aimé Girard.

RECHERCHES SUR LE MÉLÉZITOSE;

PAR M. A. VILLIERS.

1. En 1870, MM. Allen et Hanburys, pharmaciens à Londres, remirent à M. Berthelot une manne récoltée à Lahore et donnée par le Dr Burton Brown, produite par une exsudation de l'*Alhagi Maurorum,* arbrisseau épineux de la famille des Légumineuses. Cette manne, qui est très-abondante en Perse, et est employée comme purgatif et même comme aliment (sous le nom de *Turanjbin*), n'a pas été jusqu'ici l'objet d'un travail approfondi. M. Berthelot m'a engagé à faire l'étude du sucre qu'elle renferme et a eu l'obligeance de me la confier.

2. J'ai dissous cette manne dans 5 parties d'eau, et j'ai évaporé cette solution jusqu'à consistance sirupeuse, après un traitement par le noir animal. Au bout de quelques mois, le sirop abandonné à lui-même s'est pris en masse, par suite de la formation de cristaux petits et brillants. Après avoir essoré ces derniers à la trompe, je les ai fait recristalliser en les dissolvant à chaud dans l'alcool à 60 degrés; l'alcool a abandonné des cristaux blancs, assez volumineux, doués d'une saveur beaucoup moins sucrée que la manne.

3. Ces cristaux contiennent de l'eau de cristallisation, qu'ils perdent facilement par efflorescence dès la température ordinaire. Ils se dessèchent complétement en quelques heures vers 100 degrés, et en quelques jours dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Leur formule répond à celle d'un saccharose hydraté

$$C^{24}H^{22}O^{22} + H^2O^2.$$

L'analyse a donné la composition centésimale suivante :

	Expérience.	Calcul.
C....................	39,97	40,00
H....................	6,99	6,66

D'autre part, les cristaux desséchés à l'étuve ont perdu 5,3 pour 100 de leur poids ; la proportion d'eau indiquée par la formule est égale à 5 pour 100 ; ce qui donne, pour la composition du corps anhydre, $C^{24}H^{22}O^{22}$.

La substance est dextrogyre et son pouvoir rotatoire a été trouvé égal à $+94°48'$ (ce nombre correspondant au corps desséché et à la teinte de passage). Rapporté à la flamme du sodium, il a été trouvé égal à $+88°51'$.

Action des acides. — Le pouvoir rotatoire de la dissolution de la substance a changé lentement par l'ébullition avec un peu d'acide sulfurique ; il a diminué, en gardant son signe, jusqu'à devenir égal à celui du glucose. Au bout de dix minutes d'ébullition, il était réduit à $+63°8'$ (teinte de passage) ; au bout d'une heure, à $+53°$: après quoi, il n'a plus changé.

La substance modifiée par l'acide sulfurique étendu réduit la liqueur de Fehling, sur laquelle le sucre primitif n'a aucune action.

Je citerai comme derniers caractères l'oxydation par l'acide azotique, qui donne de l'acide oxalique sans acide mucique ; enfin le point de fusion, qui est un peu supérieur à 140 degrés.

4. Ces diverses propriétés identifient le sucre de l'*Alhagi* avec le mélézitose, sucre découvert par M. Berthelot dans la manne de Briançon, exsudation sucrée produite par un mélèze. Le mélézitose, en effet, est un sucre isomère avec du sucre de canne ; il renferme de l'eau de cristallisation, qu'il perd facilement par efflorescence. Son pouvoir rotatoire, rapporté à la teinte de passage, a été trouvé par M. Berthelot égal à $+94°1'$,

nombre très-voisin de celui que j'ai obtenu pour le sucre étudié. De même que pour ce dernier, ce pouvoir rotatoire diminue lentement par l'ébullition sous l'action des acides, et devient égal à celui du glucose. Le mélézitose fond audessus de 140 degrés ; l'acide azotique l'oxyde sans formation d'acide mucique.

Ces caractères communs et ces déterminations numériques ne laissent aucun doute sur l'identité du sucre en question et du mélézitose.

5. J'ai déterminé la forme cristalline du mélézitose hydraté. Les cristaux sont des prismes clinorhombiques, qui présentent seulement les faces *p* et *m* de la forme primitive, et les faces g_1. Voici les mesures que j'ai effectuées :

Angles mesurés.		Calculé.
	° ′	° ′
pm (en avant)	92.40	»
pm (en arrière)	87. 2	87.20
pg	89.36	90.00
$g_1 m$	136.38	»
mm	86.30	86.44

6. La manne de l'*Alhagi* contient en outre du sucre de canne et une matière sirupeuse réduisant la liqueur de Fehling. On peut isoler le sucre de canne en dissolvant dans l'alcool étendu d'eau l'eau mère d'où se sont séparés les cristaux de mélézitose, et ajoutant de l'éther jusqu'à commencement de précipitation. Au bout de quelques jours, il se sépare des cristaux non efflorescents et semblables à ceux du sucre de canne, en même temps qu'il se dépose une matière sirupeuse. J'ai pu mesurer quelques angles des cristaux ainsi obtenus et m'assurer de leur identité avec le sucre de canne.

L'eau mère des cristaux de mélézitose se comporte, sous l'influence des divers réactifs, comme un mélange de sucre de canne, immédiatement interversible par l'action

des acides, et de matières étrangères dextrogyres, dont le pouvoir rotatoire ne change pas plus que celui du mélézitose sous l'influence d'une courte ébullition avec de l'acide étendu. Entre tous ces corps, le sucre de canne est le seul immédiatement fermentescible sous l'influence de la levûre de bière. Voici les résultats donnés par cette eau mère :

1° *Par la liqueur de Fehling* (100^{cc} équivalent à $0^{gr},1$ de sucre). — Les volumes réduits par 10 centimètres cubes d'une solution étendue faite avec de l'eau mère ont été :

Avant l'inversion..................	59^{cc}
Après l'inversion..................	91^{cc}

d'où l'on conclut

Sucre de canne, sur 100^{cc} de la solution...	$3^{gr},2$

2° *Par les pouvoirs rotatoires.* — Les déviations observées pour la flamme du sodium ($l = 200^{mm}$) ont été :

Avant l'inversion............	$+17°58'$
Après l'inversion............	$+11°40'$

d'où l'on conclut

Sucre de canne, sur 100^{cc}.........	3,2

3° *Par la fermentation.* — 2 centimètres cubes de la solution ont dégagé $17^{cc},5$ d'acide carbonique; d'où l'on conclut

Sucre fermentescible, sur 100^{cc}......	3,5

On voit que les nombres obtenus avec cette eau mère donnent des résultats concordants, en supposant les changements produits seulement par l'inversion ou la fermentation du sucre de canne.

Il est intéressant de signaler la coexistence dans une

même exsudation végétale de deux saccharoses isomères, sucre de canne et mélézitose.

Ce travail a été fait au laboratoire de M. Berthelot, au Collége de France.

REMARQUES

SUR LA COMMUNICATION PRÉCÉDENTE DE M. VILLIERS ET SUR LA CONSTITUTION DES SUCRES ISOMÈRES DU SUCRE DE CANNE OU SACCHAROSES;

PAR M. BERTHELOT.

Le travail de M. Villiers, que je viens de présenter à l'Académie, me paraît fort intéressant. En effet, il établit la diffusion du *mélézitose* dans le règne végétal; ce sucre, observé à la fois dans les exsudations d'un conifère et d'une légumineuse, en France et dans l'Afghanistan, se retrouvera sans doute dans bien d'autres produits botaniques. Déjà la même remarque avait été faite pour le *tréhalose*, sucre que j'ai découvert dans la manne d'un *Echinops*, en 1857 (août 1857, *Comptes rendus de la Société de Biologie*), qui fut retrouvé trois mois après, sous le nom de *mycose* (*Comptes rendus mensuels de l'Académie de Berlin*, 2 novembre 1857), par Mitscherlich dans le seigle ergoté, et que M. Müntz a observé récemment dans un grand nombre de champignons et de moisissures (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VIII, p. 60).

La présence simultanée du sucre de canne (saccharose ordinaire) et du mélézitose dans un même produit végétal ne mérite pas moins l'attention, en raison de la parenté qu'elle fait soupçonner entre le mode de formation de ces deux sucres isomères.

D'après la théorie des saccharoses [1], ces corps, dont la composition est la même que celle du sucre de canne, seraient formés à la façon des éthers mixtes, par l'union de deux alcools polyatomiques, c'est-à-dire de deux glucoses isomères réunis avec élimination d'eau. Le saccharose ordinaire, le mélitose, le lactose (sucre de lait) fournissent en effet deux glucoses distincts par leur dédoublement. A ce point de vue, il est remarquable que le produit final de l'action des acides sur le mélézitose, aussi bien que sur le tréhalose, soit au contraire un sucre unique, le glucose de raisin : c'est du moins ce qui semble résulter des mesures relatives au pouvoir rotatoire. Cette identité des deux molécules glucosiques régénérées rend le tréhalose et le mélézitose comparables à l'éther ordinaire, formé par l'association de deux molécules du même alcool. Il y a plus : si l'identité et l'unité spécifique du glucose fourni par deux saccharoses isomères, tels que le tréhalose et le mélézitose, était regardée comme définitivement établie, il serait permis d'en conclure, je crois, que deux molécules d'un même glucose peuvent être réunies de plusieurs manières différentes, suivant la molécule d'eau substituée.

Pour préciser davantage, envisageons un glucose comme un alcool polyatomique complexe, jouant à la fois le rôle d'un alcool pentatomique et d'un aldéhyde mono-atomique, conformément à la théorie que j'ai proposée en 1862 [2], et qui paraît aujourd'hui généralement adoptée. Cette fonction complexe pourra être représentée par la formule

$$C^{17}H^2[-]O^2\,(H^2O^2)\,(H^2O^2)\,(H^2O^2)\,(H^2O^2)\,(H^2O^2).$$

---

[1] *Leçons professées devant la Société chimique de Paris* en 1862, p. 276. Chez Hachette. Voir aussi ma *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, 1860.

[2] *Leçons professées devant la Société chimique de Paris*, les 7 et 14 mars 1862, p. 327.

Soit une seconde molécule de glucose identique avec la première ; nous pourrons associer ces deux molécules de glucose de plusieurs façons différentes, suivant la fonction mise en jeu par chacune d'elles dans cette association. Il en résultera trois types isomères distincts, savoir :

1° Un *éther mixte,* dérivé de la fonction alcoolique mise en jeu dans les deux glucoses et capable de remplir 2 fois le rôle d'aldéhyde et 8 fois le rôle d'alcool, conformément à la théorie des fonctions mixtes, que j'ai signalée dès 1855 et développée dans ma *Chimie organique fondée sur la synthèse,* t. II, p. 24; *Sur la fonction d'aldéhyde alcool en particulier*, voir p. 149, etc., 1860.

Je ne m'étendrai pas sur l'hypothèse d'après laquelle les cinq molécules d'eau alcoolique rempliraient des rôles différents (par exemple, ceux d'alcools primaire, secondaire, tertiaire, etc.); ce qui donnerait naissance à toute une variété d'éthers mixtes isomériques, suivant que l'association des deux glucoses aurait lieu aux dépens de l'une ou de l'autre de ces molécules, dans chacun d'eux.

2° Un *aldéhyde mixte,* dérivé de la fonction aldéhyde mise en jeu dans les deux glucoses, avec séparation des éléments de l'eau, H^2O^2. On obtiendra ainsi un nouveau corps, jouant le rôle d'aldéhyde une seule fois, comme ses générateurs : il sera formé à la façon de l'aldéhyde cinnamique, qui dérive des aldéhydes éthylique et benzylique ; ou bien encore à la façon de l'aldéhyde crotonique, qui dérive de 2 molécules d'aldéhyde ordinaire. Cet aldéhyde mixte sera en même temps un alcool polyatomique, qui paraît devoir être 10 fois alcool (ou 5 fois alcool, dans le cas où l'un des alcools serait subordonné à l'autre).

3° Un *éther aldéhyde,* dérivé de la fonction aldéhyde de l'un des générateurs et de la fonction alcoolique de l'autre. Ce corps sera 1 fois aldéhyde et, probablement, 9 fois alcool (ou 4 fois).

Il serait facile de traduire ces relations par des formules,

soit dans la notation que j'ai adoptée, soit dans la notation atomique, soit dans toute autre; mais je préfère m'en abstenir, de telles formules étant sujettes, à mon avis, à obscurcir la généralité des déductions et à masquer les vraies théories scientifiques sous le voile trompeur d'un symbolisme illusoire et parfois non justifié.

En résumé, l'union de 2 molécules d'un seul et même glucose, envisagé tour à tour comme aldéhyde et comme alcool, engendre trois types distincts de saccharoses isomères. Entre ces trois types, le premier (éther mixte) et le troisième (éther aldéhyde) seront seuls capables de reproduire leurs générateurs par simple hydratation, sous l'influence des acides ou des ferments.

Il n'est pas besoin de rappeler ici que, si l'on considère deux glucoses distincts, les cas d'isomérie, ou plutôt de métamérie, se multiplient étrangement. Cette interprétation suffirait même au cas actuel, si l'un de ces glucoses générateurs était lui-même altérable par une action prolongée des acides et lentement transformable en glucose ordinaire. Mais il m'a paru utile de montrer comment la théorie prévoit l'existence de plusieurs saccharoses isomères, dérivés d'un seul et même glucose et capables de le régénérer, à la façon du tréhalose et du mélézitose.

L'OZONE SE COMBINE-T-IL AVEC L'AZOTE LIBRE EN PRÉSENCE DES ALCALIS, POUR FORMER DES COMPOSÉS NITREUX ET DES NITRATES?

Par M. BERTHELOT.

1. On enseigne aujourd'hui que l'ozone se combine avec l'azote libre, à la température ordinaire, en présence des alcalis, pour former des composés nitreux; et cette réac-

tion est invoquée fréquemment comme l'une des origines principales de la nitrification naturelle. Elle a été annoncée, en 1849, par M. Schönbein (*Denkschrift über das Ozon*, p. 16. Basel, october 1849). Voici son expérience :

3000 litres d'air, contenus dans 50 flacons de 60 litres, fortement ozonisés par le phosphore, lavés à plusieurs reprises avec de l'eau, puis agités avec de l'eau de chaux (12 litres), ont fourni, après traitement par le carbonate de potasse, une certaine dose de nitrate de potasse, dose que Schönbein évalue à 5 grammes.

2. Ayant eu occasion de répéter cette expérience, qui renferme diverses causes d'erreur, et m'étant efforcé de les éviter, je suis arrivé à un résultat négatif. L'intérêt de la question est si grand que je crois utile de publier mes résultats avec un détail minutieux : il importe soit que l'hypothèse de la nitrification provoquée par l'ozone disparaisse de la Science, soit qu'elle vienne à être mieux établie par les essais de chimistes plus heureux que moi, s'il en est qui réussissent à démontrer la réalité de cette réaction et les conditions précises de son exécution.

3. Les causes d'erreur qui existent dans l'expérience de Schönbein sont les suivantes :

1° L'eau de chaux, préparée avec la chaux ordinaire, renferme des doses très-notables d'azotate de chaux ; il est facile de s'en assurer.

Le carbonate de potasse n'en est pas toujours exempt.

2° L'oxydation lente du phosphore produit directement des composés nitreux, comme Schönbein l'a reconnu lui-même dans l'étude de divers échantillons d'acide phosphatique. Or ces composés ne sont pas éliminés par de simples lavages, tels que ceux que l'on peut pratiquer dans des ballons de 60 litres : en particulier, les fumées qui se produisent au contact de l'air et du phosphore humide demeurent fort longtemps en suspension, malgré les lavages, et elles sont très-riches en composés nitreux.

4. J'ai cherché à me mettre à l'abri de ces deux causes d'erreur, en opérant avec des gaz parfaitement limpides et exempts de fumées, et en substituant à la chaux la baryte, qui peut être obtenue très-pure, sous la forme d'hydrate cristallisé et débarrassé de toute trace de nitrate par des lavages et des cristallisations répétées; cette purification est d'ailleurs indispensable, la baryte contenant, en général, des composés nitreux. On vérifie avec soin la pureté de l'eau de baryte employée, en précipitant l'alcali libre par l'acide carbonique, filtrant et évaporant l'eau mère au bain-marie, reprenant par un peu d'eau, filtrant et évaporant de nouveau. Le dernier résidu solide, traité par une goutte d'acide sulfurique concentré chargé de sulfate ferreux, ne doit donner aucune teinte rosée. Ce caractère bien connu permet de déceler aisément $\frac{1}{100}$ de milligramme d'acide azotique, dans les conditions où j'opère.

5. L'ozone a été obtenu :

1° Avec l'oxygène modifié par l'effluve;

2° Avec l'air et le phosphore.

1° *Oxygène ozonisé par l'effluve.*—L'oxygène pur avait été recueilli dans un gazomètre rempli d'eau bouillie préalablement, afin d'obtenir un gaz aussi exempt d'azote que possible. Il en renfermait cependant encore un à deux centièmes. On le dirigea bulle à bulle, dans un système de tubes concentriques (*voir* la figure dans ce Recueil, 5e série, t. X, p. 166, 1877), où il subit l'action de l'effluve donnée par une très-puissante bobine de Ruhmkorff. De là, le gaz passait dans des flacons d'un litre, remplis d'eau distillée et renversés sur un cristallisoir contenant le même liquide. On a rempli chaque flacon aux trois quarts avec l'oxygène ozonisé; puis on a laissé écouler complétement le surplus de l'eau, qui s'est trouvée remplacée par l'air du laboratoire : on a réalisé ainsi un mélange d'air ordinaire avec l'oxygène ozonisé.

Une portion de l'oxygène ozonisé, ayant été recueillie

séparément pendant le cours de l'expérience, a été analysée (¹) : ce gaz renfermait 23 milligrammes d'ozone par litre. Par conséquent, chaque flacon employé dans l'expérience en contenait 17; soit, pour quatre flacons, 68 milligrammes d'ozone.

On a introduit aussitôt dans chacun de ces flacons 10 centimètres cubes d'eau de baryte; on a agité à plusieurs reprises et l'on a laissé le tout en contact pendant une nuit, temps au bout duquel l'ozone avait complétement disparu. L'eau de baryte, qui avait déterminé la destruction de l'ozone, a été traitée comme ci-dessus; elle n'a pas fourni une proportion d'azotate égale à $\frac{1}{100}$ de milligramme.

Cependant, et comme contrôle, la totalité de l'eau distillée sur laquelle on avait recueilli le gaz ozonisé a été réunie, additionnée de 10 centimètres cubes d'eau de baryte, évaporée, etc. Elle contenait un azotate en dose très-appréciable, soit, estimée en acide azotique : 1 milligramme environ. Telle était la dose de composé nitreux formée sous l'influence de l'effluve, dans les conditions de l'expérience. On voit qu'elle ne représente pas deux centièmes du poids de l'ozone.

Ces deux formations, je veux dire celle de l'ozone et celle des composés nitreux, ont donc lieu à la fois sous l'influence d'effluves très-puissantes, mais dans des proportions très-inégales.

Au contraire, vient-on à diminuer la tension qui produit les effluves, soit en restreignant le nombre des éléments Bunsen qui alimentent l'appareil Ruhmkorff, soit en rapprochant les boules qui limitent la distance explosive de la machine de Holtz, dans un cas comme dans l'autre, l'ozone se forme dans l'air et même assez rapidement, avec des tensions moyennes; tandis que la proportion des com-

---

(¹) Sur le procédé d'analyse, *voir* ce Recueil, 5ᵉ série, t. X, p. 163.

posés nitreux devient nulle, ou plus exactement inappréciable à mes procédés de recherche.

La formation de l'ozone et celle des composés nitreux ne sont donc pas corrélatives; en outre, il ne paraît pas que la présence de l'ozone isolé détermine l'oxydation de l'azote, même avec le concours des solutions alcalines.

J'ai vérifié le même fait avec l'ozone produit au moyen du phosphore.

2° *Air ozonisé par le phosphore.* — Dans un flacon d'une dizaine de litres, on a placé quelques bâtons de phosphore, sous une couche d'eau, et l'on a agité; l'air s'est rempli aussitôt de fumées blanches et très-persistantes, chargées de composés nitreux. Au bout de vingt-quatre heures de repos, le gaz étant redevenu limpide et débarrassé de toute fumée, je l'ai fait passer, en le déplaçant par l'eau pure, dans quatre flacons de 2 litres, renversés sur un cristallisoir rempli d'eau distillée.

On a pris soin de remplir complétement les flacons avec l'air ozonisé par le phosphore, n'y laissant que l'eau adhérente aux parois.

Deux essais faits sur des échantillons du même gaz, obtenus simultanément, ont montré qu'il renfermait $5^{mg},7$ d'ozone par litre, soit, pour 8 litres : 46 milligrammes d'ozone. Ces 8 litres d'air ozonisé auraient dû fournir, d'après les données de Schönbein, 14 milligrammes d'azotate alcalin. J'ai introduit dans chaque flacon 10 centimètres cubes d'eau de baryte, j'ai agité et laissé reposer pendant une nuit; l'ozone avait alors complétement disparu.

J'ai ensuite opéré comme plus haut : le produit final renfermait seulement une trace d'azotate, trace inférieure à $\frac{1}{20}$ de milligramme. La présence de cette petite quantité s'explique aisément par celle d'une trace de composé nitreux préexistant dans la vapeur d'eau, dont l'air était nécessairement saturé. Il est facile, d'ailleurs, de constater l'existence de ces composés nitreux, à la dose de quelques milli-

grammes, dans l'eau qui a séjourné sur le phosphore et condensé les fumées originelles.

En résumé, j'ai vérifié les observations de Schönbein sur la formation des composés nitreux pendant l'oxydation lente du phosphore au contact de l'air; mais je n'ai pas réussi à constater l'oxydation de l'azote libre par l'ozone en présence des alcalis.

SUR LA RÉACTION ENTRE L'AZOTE ET L'EAU;

PAR M. BERTHELOT.

J'ai eu occasion de répéter les expériences relatives à la formation de l'azotite d'ammoniaque sous l'influence de l'effluve. L'azote absolument pur et l'eau, placés entre deux tubes concentriques (*voir* la figure dans ce volume, p. 463), et soumis pendant huit à dix heures à l'effluve d'une très-puissante bobine Ruhmkorff, ont fourni en effet de l'azotite d'ammoniaque.

Au contraire, d'après mes essais, ce résultat ne paraît pas pouvoir être réalisé sous l'influence de faibles tensions électriques. Je rappellerai que les faibles tensions ne produisent pas non plus d'acide azotique, en réagissant sur l'air humide.

Les azotates et azotites contenus dans l'atmosphère et signalés par tant d'observateurs me paraissent donc résulter exclusivement, ou à peu près, des décharges électriques, effectuées sous forme d'éclairs et de tonnerre; l'électricité atmosphérique, sous des tensions plus faibles, telle qu'elle existe d'une manière continue, n'ayant pas la propriété de déterminer la combinaison de l'azote libre, soit avec la vapeur d'eau, soit avec l'oxygène.

NOUVELLES RECHERCHES SUR LES PHÉNOMÈNES CHIMIQUES PRODUITS PAR L'ÉLECTRICITÉ DE TENSION;

Par M. BERTHELOT.

1. Je vais présenter la suite de mes recherches sur les actions chimiques de l'électricité (*voir* ce Recueil, 5e série, t. X, p. 51 à 82; 4e série, t. XVIII, p. 162, 156, 178; 3e série, t. LXVII, p. 59 et 67). J'ai examiné quelles relations peuvent exister entre ces réactions et le signe ou la tension de l'électricité.

Dans une première série d'essais, j'emploie une machine de Holtz; l'électricité positive développée sur un conducteur se recombine continuellement ([1]), sous forme d'étincelles, avec l'électricité contraire de l'excitateur vertical; celui-ci communique par un fil de platine soudé dans le verre avec l'armature interne en platine d'un tube fermé à la lampe, sorte de bouteille de Leyde qui renferme les gaz et autres corps destinés à la réaction chimique; par suite, cette armature se trouve chargée aussi d'électricité positive.

L'armature externe du même tube est reliée métalliquement avec l'armature externe d'un second tube semblable, dont l'armature interne est chargée d'autre part et par le même artifice d'électricité négative, au moyen d'étincelles de même longueur fournies par le second conducteur de la machine.

Aucune étincelle ne peut d'ailleurs se produire dans l'intérieur même des tubes, dont l'armature interne se

([1]) Dans ces circonstances, si l'isolement était absolu, les armatures internes de mes tubes seraient chargées une fois pour toutes par un petit nombre d'étincelles; mais, les tubes n'étant pas complétement isolés, l'électricité s'y dissipe constamment, et est reproduite à mesure par le jeu de la machine.

charge et se décharge incessamment, mais toujours avec une même électricité pour chacun d'eux. Le potentiel est variable jusqu'à une limite maxima, la durée des alternatives n'étant autre que l'intervalle de deux étincelles consécutives, lequel d'ailleurs est d'autant moindre que la longueur des étincelles est plus considérable.

2. L'ozone se forme pareillement sous l'*influence des deux électricités,* l'oxygène dans chaque tube n'étant en contact qu'avec l'armature interne. Les proportions en sont fort variables.

Cependant l'électricité positive produit plus d'ozone dans la plupart des cas ; mais cet effet peut tenir à quelque circonstance accidentelle, telle que la déperdition inégale des deux électricités et l'étendue plus grande des aigrettes positives.

Afin de décider la question, j'ai opéré simultanément sur deux couples de tubes semblables, renfermant de l'oxygène pur et une armature de platine. Une série continue de fortes étincelles ayant agi par influence pendant six heures, j'ai dosé l'ozone dans l'un des tubes positifs et dans un tube négatif correspondant, puis j'ai interverti les liaisons des deux autres tubes, de façon à y renverser le signe de l'électricité. Voici les nombres obtenus [1] :

	Ozone formé.
1er tube électrisé + pend. 6^h	6,7 p. 100 de l'oxyg. primitif.
2e tube électrisé — pend. 6^h	5,3 »
1er tube électrisé + pend. 6^h / Le même — pend. 6^h	8,0 »
2e tube électrisé — pend. 6^h / Le même + pend. 6^h	8,5 »

(1) J'ai titré l'ozone en l'absorbant par l'acide arsénieux ; on ajoute un excès de permanganate, puis une grande quantité d'acide sulfurique étendu de 2 à 3 volumes d'eau et un léger excès d'acide oxalique ; on détruit aussitôt ce dernier par le permanganate jusqu'à coloration. Ce procédé accuse à un vingtième de milligramme près l'oxygène fixé.

Il résulte de ces chiffres que les effets successifs des deux électricités se sont ajoutés semblablement et jusque vers une même limite (8 à 8,5 centièmes).

Disons encore que cette limite n'a pas été dépassée dans les conditions de mes essais ; ce qui paraît indiquer l'existence d'un certain équilibre chimique entre l'oxygène primitif et l'oxygène modifié, même indépendamment de toute élévation notable de température. Si l'on ajoute à l'avance de l'acide arsénieux dans les tubes, de façon à détruire à mesure l'ozone, la proportion d'oxygène transformé dans un temps donné est plus considérable, soit de moitié environ dans un essai simultané avec le précédent. A la longue, tout l'oxygène disparaîtrait, comme l'ont observé MM. Fremy et Becquerel : c'est la contre-épreuve de l'existence d'un certain équilibre chimique.

3. *Tension électrique.* — C'est seulement sous l'influence des fortes décharges que l'ozone se forme en abondance, ce qui est conforme aux observations antérieures. Avec des étincelles longues de 1 centimètre et un condensateur (les étincelles se produisant, bien entendu, entre les conducteurs et les excitateurs de la machine de Holtz, mais non dans l'intérieur des tubes) ; dans ces conditions, dis-je, on obtient, par influence et après six heures, 5 à 6 pour 100 d'ozone dans l'intérieur des tubes ; tandis qu'avec des étincelles de $\frac{1}{2}$ millimètre, au bout du même temps et malgré le nombre bien plus grand de ces étincelles, la dose d'ozone formé par influence ne surpasse pas 1 à 2 millièmes. Cependant il semble y avoir là plutôt un grand ralentissement de l'action qu'une suppression absolue. En tout cas, la proportion d'ozone décroît bien plus vite que la longueur de l'étincelle qui règle l'intensité de l'influence.

4. *Composés nitreux.* — Dans aucune des expériences faites par influence à l'aide de la machine de Holtz, je n'ai pu constater la moindre trace de composés nitreux, en opérant avec l'azote et l'oxygène, secs ou humides, et cela bien

que les procédés d'essais permissent d'en accuser $\frac{1}{50}$ de milligramme et moins.

Avec l'effluve des appareils Ruhmkorff, c'est seulement sous les plus fortes tensions que j'ai pu en observer des traces. (*Voir* le Mémoire précédent, p. 443.)

Ainsi ce n'est guère que sur le trajet même des étincelles et à la faveur de la haute température qu'elles développent que les composés nitreux prennent naissance.

5. L'*acétylène*, au contraire, se manifeste en quantité notable dans les vapeurs de composés organiques, enfermés avec l'azote dans des tubes qui contiennent une armature métallique, influencée par les décharges de la machine de Holtz, mais sans qu'il se produise d'étincelles dans l'intérieur des tubes eux-mêmes. Sous de fortes tensions, avec l'électricité tant positive que négative et au bout de quelques heures, l'éther fournit beaucoup d'acétylène, la benzine moins : inégalité qui se retrouve dans la production de l'acétylène par l'action de la chaleur sur ces deux corps. Quand les tensions sont diminuées (c'est-à-dire produites par l'influence des étincelles de $\frac{1}{2}$ millimètre), il n'apparaît que des traces presque insensibles d'acétylène (*voir* encore plus loin, p. 459). Ces effets sont parallèles aux faits observés pour l'ozone; avec cette différence cependant que le passage direct de l'étincelle à travers les gaz augmente beaucoup la proportion de l'acétylène (*voir* ce Recueil, 4[e] série, t. XVIII, p. 156; 3[e] série, t. LXVII, p. 59 et 65), tandis qu'il diminue, au contraire, la proportion de l'ozone. Cette différence est attribuable sans doute à la haute température de l'étincelle, laquelle tend à détruire l'ozone, tandis qu'elle forme au contraire de l'acétylène.

6. Tous les effets dus à l'influence électrique ont été encore reproduits sans établir le contact entre une armature métallique et le gaz, je veux dire dans l'espace annulaire compris entre deux tubes de verre concentriques et

scellés à la lampe, les armatures étant placées en dehors de cet espace ([1]). Mais les phénomènes chimiques sont alors très-ralentis, et cela souvent suivant une proportion plus grande que l'accroissement de distance des armatures. C'est là d'ailleurs une observation générale.

7. J'ai aussi cherché à combiner le *carbone pur* avec l'*hydrogène* libre sous l'influence de l'effluve électrique. J'avais d'abord opéré sur le mercure, avec un crayon de charbon de cornue purifié par le chlore et employé comme conducteur de l'une des deux électricités, mais sans résultat. J'ai cru devoir répéter les essais avec du charbon de fusain, lavé aux acides, puis traité par le chlore au rouge blanc et réduit en poudre fine, que l'on introduit dans l'espace annulaire qui sépare les deux tubes concentriques de l'appareil figuré à la page 464. Cet appareil avait été lavé d'avance et débarrassé avec soin de toute poussière ou autre matière organique. On remplit l'espace annulaire d'hydrogène sec, et l'on chauffe aussi fortement que possible le système, pendant qu'on y fait circuler de l'hydrogène, afin de bien dessécher le carbone et les surfaces de verre. L'appareil est ensuite fermé à la lampe et soumis à l'action de l'effluve, au moyen d'une puissante bobine de Ruhmkorff. Dans ces conditions, la poudre de charbon voltige au milieu de l'atmosphère d'hydrogène, attirée et repoussée alternativement par les décharges silencieuses et obscures qui se succèdent incessamment dans le gaz. Cependant il ne s'est produit, dans mes essais, aucune trace d'acétylène ni d'un autre carbure d'hydrogène quelconque ([2]).

Ainsi la combinaison directe du carbone avec l'hydro-

([1]) Voir la figure donnée dans ce Recueil, 5e série, t. X, p. 57; et mieux encore les figures des p. 463-466, lesquelles représentent la forme définitive que j'ai adoptée pour ce genre d'appareils.

([2]) La plus légère trace de poussière ou autre substance organique suffirait pour donner des résultats positifs.

gène n'a pas lieu sous l'influence, même très-prolongée, de l'effluve électrique; résultat conforme avec mes anciens essais, d'après lesquels l'arc électrique est indispensable pour provoquer cette combinaison.

8. *L'absorption de l'azote par les composés organiques* s'opère également sous l'influence des deux électricités; elle a lieu tout aussi nettement avec les tensions les plus faibles qu'avec les tensions les plus fortes, mais dans un temps d'autant plus long que la tension électrique est moindre. Cette absorption a été vérifiée, soit en laissant les armatures d'argent ou de platine ([1]) en contact avec le gaz; soit en isolant celui-ci entre deux surfaces de verre. Elle est très-marquée, même avec ces faibles tensions qui ne fournissent plus que des traces douteuses ou nulles d'ozone et d'acétylène (*voir* aussi le Mémoire suivant).

En même temps que les composés azotés fixes dont j'ai déjà parlé, il ne se forme *ni trace d'ammoniaque, ni trace d'acide azotique ou azoteux, ni trace d'acide cyanhydrique*.

La formation de ce dernier corps, notamment par l'azote libre, exige la haute température de l'étincelle (*voir* ce Recueil, 4e série, t. XVIII, p. 162), de même et d'une façon plus marquée encore que la formation des composés azoteux.

En opérant dans des conditions comparatives et avec de très-faibles tensions, on a trouvé la fixation de l'azote sur-

([1]) Les armatures métalliques avaient été chauffées au rouge, à l'air libre, avant chaque expérience, afin de détruire toute trace de matière organique à leur surface. Il faut avoir soin de ne pas les toucher avec les doigts.

Le papier Berzelius et la dextrine employés ne contenaient pas plus de un dix-millième d'azote, d'après un dosage spécial (*voir* p. 457) : proportion insensible quand on opère sur quelques centigrammes de papier. Cette vérification doit être faite chaque fois sur des bandelettes prises dans la même feuille de papier et d'une manière alternative, le papier renfermant parfois et accidentellement des matières azotées.

tout abondante avec le papier, moindre avec l'éther et bien moindre encore avec la benzine : diversité qui répond à la stabilité inégale de ces principes et à la nature différente des principes azotés qui en dérivent. Avec le papier notamment, il se produit à la fois des composés azotés insolubles, très-peu colorés, qui restent fixés sur la fibre ligneuse, et des corps azotés solubles dans l'eau et presque incolores, qui se condensent sur la lame de platine : ces derniers renferment de telles doses d'azote qu'ils fournissent de l'ammoniaque libre, bleuissant le tournesol, par la seule action de la chaleur, même sans aucune addition de chaux sodée.

9. Les expériences que je viens de décrire définissent mieux les conditions générales des réactions chimiques produites par l'effluve ; mais elles ne décident pas d'une manière nette les effets de la tension électrique, dégagée de toute complication. En effet, celle-ci change continuellement pendant l'intervalle des étincelles, et cela entre des limites qui varient de plusieurs milliers de Daniell. Quelle est l'influence de ces variations incessantes et des alternatives brusques qui les accompagnent ? Les réactions chimiques sont-elles déterminées par le fait même de ces alternatives et des chocs et vibrations moléculaires qui en résultent ? Ou bien peuvent-elles être produites par une simple différence de potentiel, par une simple orientation des molécules gazeuses ; sans qu'il n'y ait ni courant voltaïque proprement dit, comme avec une pile fermée ; ni élévation de température, comme avec l'étincelle ; ni variations brusques et incessantes de tension, comme avec l'effluve développée par les machines de Holtz ou de Ruhmkorff ? Le Mémoire suivant répond à ces questions.

FIXATION DE L'AZOTE SUR LES MATIÈRES ORGANIQUES ET FORMATION DE L'OZONE SOUS L'INFLUENCE DES FAIBLES TENSIONS ÉLECTRIQUES;

PAR M. BERTHELOT.

En publiant mes dernières expériences sur les réactions chimiques produites par l'électricité de tension, j'ai annoncé que je poursuivais de nouveaux essais, exécutés avec une pile, *sans fermer le circuit,* et dans des conditions telles que tout se réduisît à l'établissement d'une différence constante de potentiel entre les deux armatures : cette différence était mesurée par la force électromotrice de cinq éléments Leclanché (sept Daniell environ) dans la plupart des essais que je vais décrire. Chacun des essais a duré huit à neuf mois consécutifs.

J'ai dû renoncer à l'emploi des armatures métalliques, à cause des réactions spéciales qu'elles déterminent, et je me suis astreint à placer les gaz dans l'espace annulaire qui sépare deux tubes de verre concentriques, soudés l'un à l'autre par leur partie supérieure (*voir* la figure de la page 464).

Le tube intérieur est ouvert et rempli d'acide sulfurique étendu; le tube extérieur est fermé à la lampe et plongé dans une éprouvette contenant le même acide.

Les gaz et autres corps ont été introduits à l'avance dans l'espace annulaire, à l'aide de tubulures que l'on a refermées ensuite à la lampe ([1]).

Le pôle positif de la pile est mis en communication avec le liquide acide du tube intérieur, qui joue le rôle d'armature; et le pôle négatif avec le liquide acide de l'éprouvette,

([1]) Sur ces manipulations, voir les figures de la page 465.

qui joue le rôle d'une seconde armature, séparée de la première par un diélectrique, formé de deux épaisseurs de verre et de la couche gazeuse interposée. Celle-ci est ainsi enfermée dans un espace complètement clos par des soudures de verre et sans aucun contact métallique.

Voici les résultats observés dans ces conditions :

I. — Formation de l'ozone.

J'ai constaté la formation de l'ozone par quatre réactions distinctes, savoir :

1° La transformation de l'acide arsénieux en acide arsénique. 5 centimètres cubes d'une dissolution titrée du premier corps dissous dans une solution étendue d'acide chlorhydrique, étant placés à l'avance dans l'espace annulaire, ont absorbé pendant la durée de l'expérience $0^{mgr},13$ d'oxygène, sur 50 milligrammes environ contenus dans les tubes : ce qui répond à près de un centième de l'oxygène présent changé en ozone. Avec les témoins disposés simultanément de la même manière, mais sans leur faire subir l'action de l'électricité, l'absorption a été trouvée absolument nulle; le procédé de dosage employé permettait de répondre de $0^{mgr},02$ d'oxygène. Ces nombres montrent quel est l'ordre de grandeur de la réaction.

2° La transformation de l'iodure de potassium en iodate de potasse. 1 décigramme d'iodure, dissous dans $\frac{1}{2}$ centimètre d'eau, et placé de même dans l'espace annulaire pendant la durée de l'expérience, a fourni une dose d'iodate de potasse capable de précipiter le chlorure de baryum; le précipité étant cristallin, insoluble dans l'acide acétique, soluble avec coloration de la liqueur dans l'acide chlorhydrique, etc. Le témoin qui n'avait pas subi l'action électrique n'a pas fourni d'iodate.

3° L'union des gaz sulfureux et oxygène secs. Cette union, qui n'a pas lieu directement à la température ordinaire,

d'après mes essais (ce *Recueil*, 5e série, t. XII, p. 315), donne au contraire lieu à une proportion sensible d'acide sulfurique anhydre, lorsque le mélange est soumis à l'influence électrique, dans l'intervalle annulaire des deux tubes de verre décrits précédemment.

4° La formation du bioxyde d'argent en petite quantité, par la réaction de l'oxygène humide sur une lame d'argent placée dans le même espace concentrique. Cette réaction n'a pas lieu en dehors de l'influence électrique, comme je m'en suis assuré à l'aide de tubes témoins.

Son étude présente une cause d'erreur qu'il est essentiel de signaler : c'est la formation de taches noires de sulfure d'argent, produites aux dépens d'un peu de sulfure alcalin contenu dans le verre (surtout vis-à-vis des deux tubes latéraux de la figure de la page 464). On l'évite, autant que possible, en lavant à l'avance les tubes à l'aide d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique, puis avec de l'eau distillée, jusqu'à absence de réaction acide. Malgré toutes les précautions, on observe parfois les formations simultanées du sulfure d'argent sur un point et du bioxyde d'argent sur un autre. Mais on les distingue aisément, à l'aide d'une dissolution concentrée d'hyposulfite de soude, qui dissout à froid le bioxyde d'argent, sans agir sur le sulfure; ce dernier, au contraire, se dissout dans l'acide chlorhydrique saturé, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

La formation du bioxyde d'argent dans ces conditions est d'autant plus concluante qu'elle ne peut commencer à se produire, si ce n'est lorsque les traces des sulfures alcalins contenus dans le verre (ou formées pendant qu'on l'a travaillé à la lampe, traces capables d'émettre des vapeurs hydrosulfurées sous l'influence de l'eau) ont été complétement détruites par l'oxygène. Le sulfure d'argent doit absorber aussi pour son propre compte une portion de l'ozone; ce qui restreint encore la formation du bioxyde d'argent. Cependant il restait assez d'ozone dans plusieurs

de mes essais pour que la production du bioxyde d'argent n'ait pas paru douteuse.

Ces détails minutieux m'ont semblé nécessaires pour bien préciser le caractère des phénomènes. On voit qu'il s'agit, dans tous les cas, de très-petites quantités d'ozone; on ne saurait s'attendre à un autre résultat; car, si de faibles tensions électriques déterminaient la formation d'une quantité d'ozone considérable, l'oxygène contenu dans l'atmosphère, où se développent incessamment des tensions électriques comparables à celles de mes expériences, cet oxygène, dis-je, ne tarderait pas à détruire toutes les substances organiques et autres matières oxydables répandues à la surface de la terre (1).

Observons, en outre, que les diverses réactions oxydantes que je viens de signaler nous fournissent, non pas la mesure de la quantité absolue d'ozone formée dans un temps donné, mais seulement la mesure de la différence qui existe entre l'excès d'ozone formé sur l'ozone détruit spontanément dans un temps donné et la quantité de ce même ozone absorbé pendant le même temps par l'acide arsénieux, l'argent ou l'iodure de potassium; aucune de ces réactions n'étant instantanée.

II. — Fixation de l'azote sur les composés organiques.

1. J'ai également observé la fixation de l'azote sur divers composés organiques, sous l'influence de cinq éléments Leclanché, formant une pile *dont le circuit n'était pas fermé*. Quelques-unes de mes expériences ont été faites dans des conditions quantitatives, de façon à mesurer les poids d'azote absorbés dans un temps donné.

2. A cette fin, j'ai posé sur la moitié de la surface *extérieure* d'un grand cylindre de verre mince, A, terminé par

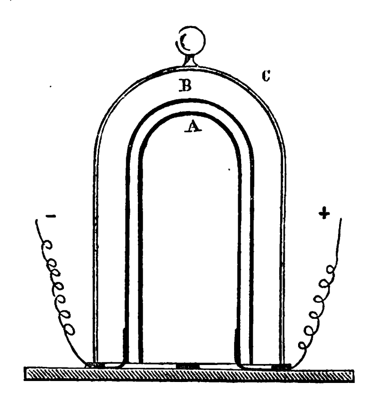
(1) A chaque mètre carré de la surface terrestre répond un poids d'oxygène capable de brûler environ 900 kilogrammes de carbone.

une calotte sphérique, une feuille de papier Berzelius, pesée à l'avance et mouillée avec de l'eau pure. L'autre moitié de la même surface extérieure a été enduite avec une solution sirupeuse, titrée et pesée, de dextrine, dans des conditions qui permettaient de connaître exactement le poids de la dextrine sèche employée ([1]). La surface *intérieure* du cylindre avait été recouverte à l'avance avec une feuille d'étain (armature interne).

Ce cylindre a été posé sur une plaque de verre enduite de gomme laque.

Puis on l'a recouvert avec un cylindre de verre mince, B, concentrique, aussi rapproché que possible, dont la surface *intérieure* était libre et la surface *extérieure* revêtue avec une feuille d'étain (armature externe).

Le système des deux cylindres a été recouvert d'une cloche, C, pour éviter la poussière.



L'armature interne a été mise en communication avec le

([1]) La solution de dextrine était faite avec des poids connus d'eau et de matière sèche; elle était pesée dans son flacon, muni d'un pinceau. On se servait de celui-ci pour étendre la solution à la surface du verre, en prenant garde de ne rien perdre. Le poids de la solution étalée sur le verre, et par suite celui de la dextrine, se déduisent par différence d'une nouvelle pesée du flacon muni de son pinceau.

pôle positif d'une pile formée de cinq éléments Leclanché disposés en tension; l'armature externe, avec le pôle négatif. De telle façon qu'il existait une différence de potentiel constante entre les deux armatures d'étain, séparées par les deux épaisseurs de verre, par la lame d'air interposée, enfin par le papier ou la dextrine appliquée sur l'un des cylindres.

3. J'ai dosé l'azote dans le papier et dans la dextrine (en opérant sur 2 grammes de matière sèche) avant l'expérience; ce qui a fourni, sur 1000 parties :

Papier	0,10
Dextrine	0,12

4. Au bout d'un mois (novembre), ayant opéré d'abord avec un seul élément Leclanché, j'ai trouvé :

Papier	0,10
Dextrine	0,17

Il s'était développé des moisissures.

La variation étant nulle pour le papier, très-faible pour la dextrine, j'ai poursuivi avec cinq éléments Leclanché, pendant sept mois, la température extérieure s'étant élevée peu à peu jusqu'à atteindre par moments 30 degrés.

On a encore observé des moisissures.

Au bout de ce temps, j'ai trouvé en azote, sur 1000 parties :

Papier	0,45
Dextrine	1,92

L'intervalle des deux cylindres était d'environ 3 à 4 millimètres.

Un autre essai, poursuivi simultanément avec un intervalle à peu près triple entre deux autres cylindres, a fourni en azote, sur 1000 parties :

Papier	0,30
Dextrine	1,14

5. Toutes ces analyses concourent à établir qu'il y a fixation d'azote sur le papier et sur la dextrine, c'est-à-dire sur les principes immédiats non azotés des végétaux, sous l'influence de tensions électriques excessivement faibles. Les effets sont provoqués par la différence de potentiel existant entre les deux pôles d'une pile formée par cinq éléments Leclanché : différence tout à fait comparable à celle de l'électricité atmosphérique agissant à de petites distances du sol.

6. L'influence des moisissures observées dans le cours des expériences ne saurait être invoquée; car M. Boussingault a démontré, par des analyses très-précises (ce Recueil, 3e série, t. LXI, p. 363), que ces végétaux ne possèdent pas la propriété de fixer l'azote atmosphérique.

7. La lumière ne jouait aucun rôle dans les essais précédents, où la fixation de l'azote s'effectuait au sein d'une obscurité absolue. D'autres essais, exécutés dans des espaces transparents, ont montré que la lumière n'entrave point d'ailleurs la fixation électrique de l'azote.

8. J'ai fait encore divers essais pour provoquer des réactions chimiques, en vertu de la différence de potentiel existant entre les deux pôles d'une pile formée par cinq éléments Leclanché, agissant pendant neuf mois sur un appareil tout semblable à celui que j'ai employé pour étudier la fixation de l'azote. Mais la plupart des autres résultats ont été négatifs.

L'hydrogène phosphoré, le cyanogène, l'acétylène, traités séparément, n'ont éprouvé aucun changement. La vapeur d'éther n'a pas fourni d'acétylène. Si je signale ces résultats négatifs, c'est afin de mieux préciser la relation qui existe entre la tension électrique et les réactions qu'elle détermine.

En effet, l'hydrogène phosphoré, l'acétylène, le cyanogène sont détruits par l'effluve à haute tension, avec des phénomènes de condensation chimique (ce Recueil, 5e série,

t. X, p. 71, 72, 67); la vapeur d'éther, aussi bien que celle des carbures d'hydrogène, fournit de l'acétylène (même Mémoire, p. 73, et aussi le présent volume, p. 449), etc.

Cependant l'azote et l'hydrogène secs ont donné quelque indice de la formation de l'ammoniaque sous l'influence prolongée des cinq éléments Leclanché : je répète en ce moment cette expérience, qui est en relation évidente avec l'union de l'azote et des composés organiques.

9. Insistons maintenant sur le mécanisme physique en vertu duquel de tels effets, c'est-à-dire la fixation lente de l'azote et la formation lente de l'ozone, se trouvent accomplis.

Dans mes expériences, on peut concevoir les effets observés, en admettant que la différence de potentiel qui existe entre les deux armatures détermine l'orientation des molécules du gaz interposé, phénomène assimilable à l'électrisation du gaz.

En réalité, les théories actuellement reçues sur les mouvements propres des particules gazeuses, mouvements sans cesse troublés par leurs chocs et réactions mutuelles, ne permettent guère d'admettre une orientation permanente et uniforme de ces particules. Mais il suffit que l'influence électrique s'exerce d'une manière constante et suivant un sens invariable sur une masse gazeuse, pour que les effets dynamiques résultants puissent être assimilés aux effets statiques d'une orientation permanente.

A ce point de vue, ce qui suit deviendra plus facile à comprendre. En effet, dans certaines de mes expériences, telles que la formation de l'ozone, formation endothermique d'après les mesures que j'ai publiées (ce Recueil, 5e série, t. X, p. 162), il y a consommation d'énergie, soit $14^{Cal},8$ pour 24 grammes d'oxygène changé en ozone. Cette énergie est fournie probablement par la pile, c'est-à-dire qu'il doit se produire un flux électrique très-lent, destiné à maintenir ou à reproduire incessamment l'orien-

tation des molécules gazeuses. Cependant on n'observe pas ici d'effets qui soient strictement comparables au courant voltaïque et aux électrolyses qui l'accompagnent.

10. Revenons maintenant sur les applications que ces études peuvent offrir dans l'explication des phénomènes observés en Agriculture.

Les réactions que je viens de décrire sont, je le répète, déterminées par des tensions électriques très-faibles et d'un ordre de grandeur tout à fait comparable à celui de l'électricité atmosphérique; ainsi qu'il résulte des mesures publiées par M. Thomson, M. Mascart et par divers autres expérimentateurs ([1]). Je rappellerai encore que j'ai établi précédemment (ce Recueil, 5e série, t. X, p. 55) qu'il y a fixation d'azote sur les matières organiques, sous la seule influence de l'électricité atmosphérique.

Ces actions ne sauraient être d'ailleurs que très-limitées; autrement les matières humiques du sol devraient s'enrichir rapidement en azote; tandis que la régénération des matières azotées naturelles, épuisées par la culture, est, au contraire, comme on le sait, excessivement lente.

Cependant elle est incontestable; car on ne saurait expliquer autrement la fertilité indéfinie des sols qui ne reçoivent aucun engrais, tels que les prairies des hautes montagnes, étudiées par M. Truchot en Auvergne (*Annales agronomiques*, t. I, p. 549 et 550, 1875). Je rappellerai, en outre, que MM. Lawes et Gilbert, dans leurs célèbres expériences agricoles de Rothamsted, arrivent à cette conclusion : que l'azote de certaines récoltes de légumineuses surpasse la somme de l'azote contenu dans la semence, dans le sol, dans les engrais, même en y ajoutant l'azote fourni par l'atmosphère sous les formes connues

([1]) Voir entre autres, sur ce point, *Annuaire de la Société météorologique de France*, t. XXV, p. 153; 1877.

d'azotates et de sels ammoniacaux : résultat d'autant plus remarquable qu'une portion de l'azote combiné s'élimine d'autre part à l'état libre, pendant les transformations naturelles des produits végétaux. Les auteurs en ont conclu qu'il devait exister dans la végétation quelque source d'azote, capable d'expliquer l'origine de la masse considérable d'azote combiné qui se rencontre actuellement à la surface du globe ; mais cette source est demeurée jusqu'à présent inconnue.

C'est précisément cette source inconnue d'azote qui me paraît indiquée dans mes expériences sur les réactions chimiques provoquées par l'électricité à faible tension et spécialement par l'électricité atmosphérique.

Comparons encore les données quantitatives de mes expériences à la richesse en azote des tissus et organes végétaux qui se renouvellent chaque année. Les feuilles des arbres renferment environ 8 millièmes d'azote ; la paille de froment, 3 millièmes à peu près. Or l'azote fixé sur la dextrine dans mes essais, au bout de huit mois, s'élevait à 2 millièmes environ, c'est-à-dire qu'il s'était formé une matière azotée d'une richesse à peu près comparable à celle des tissus herbacés, que la végétation produit dans le même espace de temps, avec le concours des influences exercées par des tensions électriques naturelles comparables, je le répète, à celles de mes expériences.

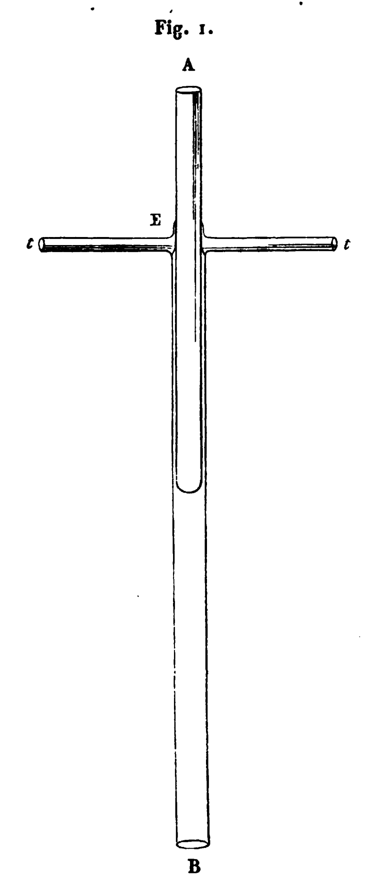
On voit que les questions soulevées par ces expériences au point de vue physique, chimique, physiologique, sont d'une étendue presque illimitée.

APPAREIL POUR SOUMETTRE A L'EFFLUVE ÉLECTRIQUE UN VOLUME LIMITÉ DE GAZ;

PAR M. BERTHELOT.

Les expériences précédentes ont été faites à l'aide d'un appareil spécial, que je vais décrire et qui convient fort

Fig. 1.

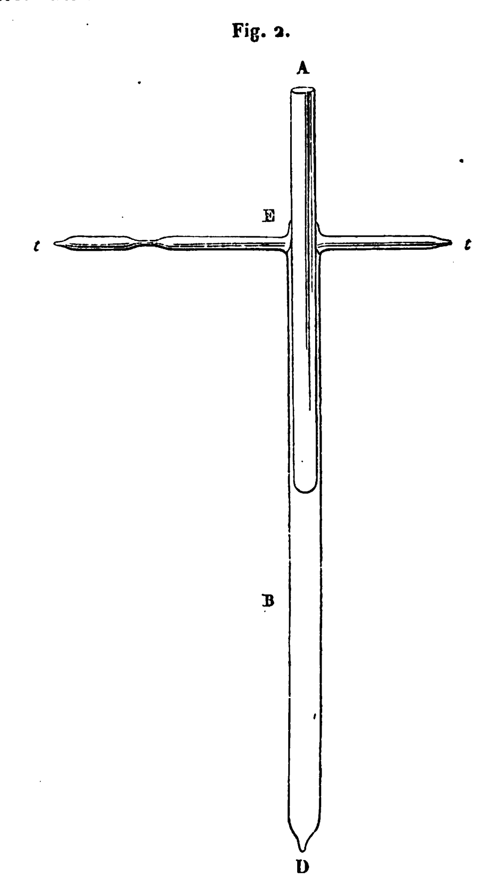


bien pour tout essai exécuté sur un volume limité de gaz soumis à l'action de l'effluve électrique (*fig.* 1).

A est un tube de verre mince, soudé en E avec un tube concentrique B, mince également et aussi rapproché que voisin du tube A.

A est fermé à la lampe à la partie inférieure; *t*, *t* sont des tubes latéraux soudés avec B.

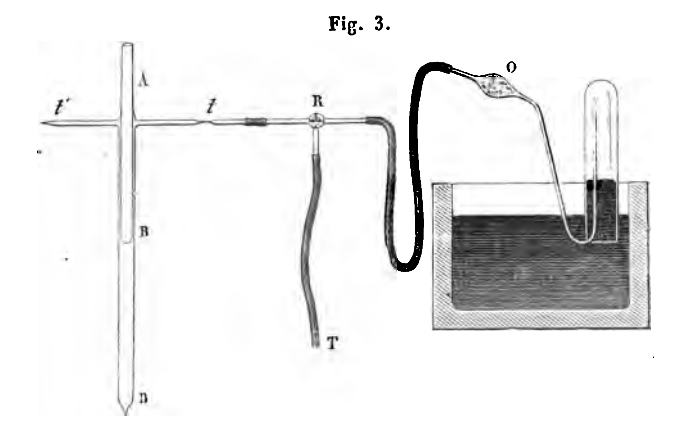
Fig. 2.



On commence par placer dans le tube B les corps solides ou liquides que l'on veut soumettre à l'influence de l'effluve, avant de le fermer à la lampe par son extrémité inférieure. Puis on ferme le tube en D (*fig.* 2).

Cela fait, l'un des tubes *t* étant fermé à la lampe et l'autre ouvert, on met ce dernier, par un robinet de verre à trois voies, R, en communication avec une trompe à l'aide du tube T. On fait le vide dans l'intervalle annulaire des tubes A et B; puis on tourne à 45 degrés le robinet, de façon à mettre cet espace annulaire en communication avec le gaz sur lequel on veut expérimenter, ce gaz étant contenu dans une éprouvette, sur la cuve à mercure (*fig.* 3). La communication est établie par une sorte de

Fig. 3.



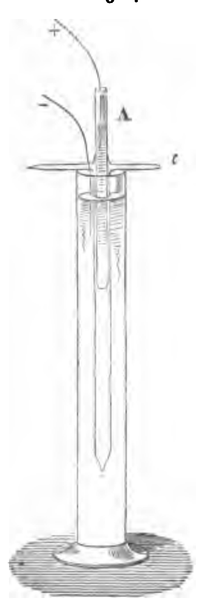
siphon renversé, formé par un tube capillaire pourvu d'un renflement O; dans ce renflement, on a placé à l'avance un peu de coton ou d'amiante, afin d'arrêter les gouttelettes de mercure qui pourraient être projetées de la cuve vers l'appareil pendant la manipulation.

Une première manœuvre de la trompe et du robinet ayant eu lieu et l'espace annulaire étant rempli par le gaz (mêlé avec la petite quantité d'air restée dans cet espace), on tourne en sens inverse le robinet et l'on fait de nouveau le vide à l'aide de la trompe. Un simple mouvement de robinet introduit de nouveau le gaz, cette fois dans un état de pureté plus grande. Cette double opération peut

être répétée 4 à 5 fois dans la durée de deux ou trois minutes, et elle fournit finalement une capacité remplie avec le gaz de l'éprouvette, sans mélange étranger. Ce point atteint, on ferme à la lampe le tube *t*, préalablement étranglé en un point.

Il ne reste plus qu'à remplir avec de l'acide sulfurique étendu le tube A; à lester les deux tubes horizontaux *tt* avec des lames de plomb; à placer le système dans une éprouvette à pied, remplie également d'acide étendu, et à soumettre le tout à l'action de l'effluve (*fig.* 4).

Fig. 4.



L'expérience terminée, on pose un caoutchouc épais sur le tube *t*, ainsi qu'un robinet. On fait le vide sur ce caoutchouc, à l'aide de la pompe à mercure; puis on casse la pointe du tube *t*, dans l'intérieur du caoutchouc; on ouvre le robinet et l'on fait passer le gaz dans les récipients d'une pompe à mercure, suivant une marche trop connue pour la décrire ici.

APPAREIL POUR FAIRE PASSER L'ÉTINCELLE ÉLECTRIQUE DANS LES GAZ;

Par M. BERTHELOT.

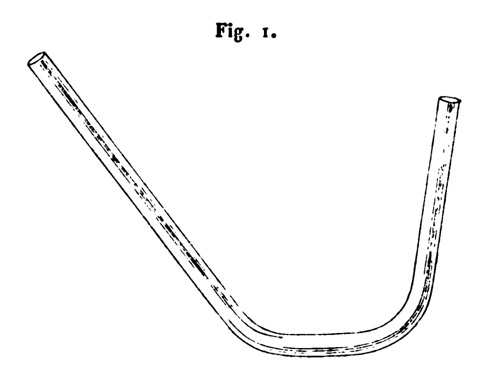
Bien des dispositions peuvent être adoptées lorsqu'on veut faire passer à travers un gaz une série d'étincelles électriques. Il me paraît utile de signaler la suivante, que j'ai fréquemment employée, et qui n'exige ni l'emploi de fils de platine soudés dans l'épaisseur des verres, ni l'emploi de conducteurs spéciaux. Des tubes de verre recourbés et libres et des fils de platine, également libres, suffisent. On réalise ainsi ce triple avantage : de ne pas exposer les tubes à une rupture, très-fréquente avec les fortes étincelles; de faire varier à volonté la longueur de celles-ci; enfin de rompre aisément les ponts formés par les solides précipités sous l'influence de l'étincelle. La suppression de toute pièce soudée à la lampe réalise en outre une économie considérable, en même temps qu'elle donne les plus grandes facilités par le dispositif des expériences.

Voici quel est ce dispositif. On place le gaz (mesuré ou non) dans une éprouvette ordinaire sur une cuve à mercure; puis on introduit dans cette éprouvette deux tubes à gaz, recourbés 2 fois sous des angles légèrement obtus (*fig.* 1) (je dis recourbés en marchant toujours dans le même sens). Les tubes étant ouverts aux deux bouts, leur introduction se fait sans difficulté et sans établir de communications avec l'atmosphère.

Cela fait, on prend un gros et long fil de platine, dont la longueur surpasse notablement celle du tube recourbé et on l'introduit par l'orifice extérieur de l'un de ces tubes, en le poussant doucement à travers le mercure qui remplit le tube; on réussit ainsi à lui faire franchir les courbures,

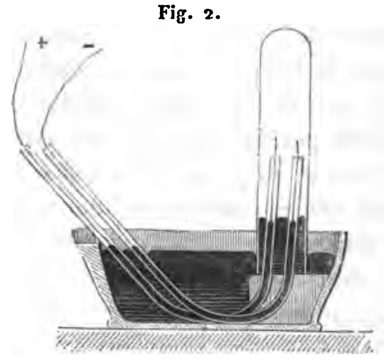
jusqu'à ce que son extrémité vienne sortir par l'orifice intérieur du tube. On exécute la même opération avec un second fil de platine glissé dans le deuxième tube.

Fig. 1.



On dispose alors de deux conducteurs isolés, que l'on met en communication avec les deux pôles d'un appareil Ruhmkorff, ou de tout autre générateur d'électricité à

Fig. 2.



haute tension. L'étincelle jaillit entre les deux pointes situées à l'intérieur de l'éprouvette, pointes dont on peut régler à volonté et faire varier la distance et la position relative.

La *fig.* 2 montre les tubes en place et l'expérience prête.

RECHERCHE DES CORPS GRAS INTRODUITS FRAUDULEUSEMENT DANS LE BEURRE (1);

PAR M. C. HUSSON,
Pharmacien de première classe à Toul (Meurthe-et-Moselle).

Le beurre abandonné à lui-même prend bientôt une odeur rance désagréable qui parfois ressemble à celle du suif; si l'on coupe alors le pain, on s'aperçoit que l'odeur la plus forte se fait sentir surtout à la périphérie, qui a une couleur beaucoup plus foncée, tandis que le milieu du pain est retiré sans altération évidente ou tout au moins se trouve bien mieux conservé. Lorsque l'odeur forte du beurre est due à l'introduction d'une graisse étrangère, l'inverse se produit, et souvent il n'y a qu'une légère couche de beurre frais recouvrant du beurre altéré ou bien un mélange de suif et de beurre. Quand l'union des différents corps gras est intime, la fraude devient difficile à découvrir.

Bien des travaux ont déjà été entrepris pour reconnaître le mélange des corps gras, de natures diverses : la simple énumération des différents procédés conseillés par les traités de toxicologie nous montrerait leur insuffisance. Le point de fusion en est généralement la base et les différents auteurs n'indiquent pas la même température : c'est qu'en effet celle-ci peut très-bien varier, puisque le beurre n'est pas un produit défini, mais un mélange variable de substances grasses dont les points de fusion diffèrent considérablement. D'un autre côté, cette détermination offre des difficultés : si l'on place dans un tube à réactifs un morceau de beurre, les particules détachées et fixées aux parois du verre seules entrent en fusion vers 26 degrés. Quant à la masse elle-même, elle ne fond sensiblement qu'entre 30

(1) Voir *Le lait, la crème et le beurre.* Paris, librairie Asselin.

et 36 degrés. On comprend dès lors que cette méthode ne puisse indiquer la présence d'un peu de suif ou d'axonge.

Voici comment on modifie ce procédé, afin de le rendre plus pratique. On prend plusieurs tubes de même dimension dans lesquels on pèse 10 grammes d'huile de ricin bien blanche. On ajoute dans l'un de ces tubes 1 gramme de beurre frais bien préparé, dans le deuxième 1 gramme d'axonge, dans le troisième 1 gramme de margarine Mouriès, dans le quatrième 1 gramme de suif.

On place tous ces tubes dans un bain-marie dont on élève graduellement la température à 40 degrés : la fusion du beurre est bien établie.

L'axonge donne déjà une solution trouble.

La margarine produit une solution qui reste opaline, quelle que soit la température.

Le suif reste solide.

A 50 degrés s'opère seulement la dissolution du beurre naturel : elle présente alors les caractères de celle du beurre de margarine.

La dissolution d'axonge est transparente.

Le suif se divise et devient granuleux.

A 70 degrés le suif se dissout : la solution est légèrement laiteuse.

Ces tubes, plongés dans l'eau à 70 degrés, présentent les caractères suivants. Si on laisse la température s'abaisser graduellement, à 15 degrés la solution de suif est complétement figée. On peut renverser le tube sans que rien ne s'écoule.

Les solutions de beurre et d'axonge ont la consistance du glycérolé d'amidon.

A 9 degrés la solution d'axonge est solidifiée, celle du beurre est encore filante, ainsi que celle de la margarine.

En traitant ces mélanges par l'alcool à 90 degrés et à froid, on obtient des émulsions à teintes laiteuses dans lesquelles on voit se former des flocons blancs.

Lorsqu'on a filtré et lavé plusieurs fois à l'alcool le résidu laissé sur filtre, on fait sécher celui-ci dans un courant d'air sec.

Dans ces conditions, le suif donne un dépôt de $1^{gr},20$, c'est-à-dire qu'il a été complétement précipité et qu'il a retenu quelques éléments de l'huile de ricin. Le résidu laissé par le beurre est de $0^{gr},70$; l'axonge de $0^{gr},60$.

La margarine ne donne aucun dépôt, le mélange reste opalin.

D'après ces données, on comprend facilement que le mélange de beurre, soit avec l'axonge, soit avec le suif, modifie la solubilité dans l'huile de ricin, la consistance du mélange et le poids des résidus laissé sur filtre par l'action de l'alcool.

Les réactions suivantes donneront encore des résultats plus nets :

1 gramme des substances précédentes est placé dans un tube à réactifs avec 10 grammes de glycérine, puis fondu à l'aide de la flamme d'une lampe à alcool. En agitant alors fortement, on opère une émulsion qui se sépare lentement, ce qui permet de la traiter par un mélange de 10 grammes d'alcool à 90 degrés et d'une quantité égale d'éther à 66 degrés. Le tout est mis dans une fiole que l'on place dans un bain-marie maintenu à 25 degrés.

Par le repos le liquide se sépare en deux couches à peu près égales : l'inférieure formée de glycérine et d'une partie de l'alcool, la supérieure d'alcool et d'éther. Si l'on opère avec du beurre pur et bien préparé, on n'observe aucun dépôt entre les deux couches. La supérieure a une teinte un peu jaune, l'inférieure est légèrement opaline, phénomène d'autant plus prononcé que le beurre renferme plus de lait emprisonné.

Avec le beurre de margarine on obtient les mêmes résultats, seulement la couche inférieure n'a pas l'aspect opalin de la précédente; elle est d'un jaune sale, teinte qui est due

au colorant employé pour donner de la couleur à ce produit. L'axonge donne aussitôt un dépôt ayant environ 2 centimètres d'épaisseur, présentant l'aspect d'axonge à demi-fluide.

Avec le suif du commerce on observe immédiatement entre les deux couches un dépôt floconneux dense, ayant près de 0^{m}, 05 d'épaisseur.

Si l'on opère avec du suif de veau, cette couche paraît moins consistante et se divise souvent en deux, l'une restant entre les deux couches de liquide, l'autre montant à la surface de la liqueur éthérée.

Le beurre naturel renferme-t-il des féculents, ceux-ci forment également un dépôt entre les deux couches et ne se teintent pas cependant en bleu si l'on ajoute quelques gouttes de teinture d'iode, au liquide éthéro-alcoolique. Il ne faut pas pour cela conclure à leur absence; car, si l'on ajoute 40 grammes d'eau environ et si l'on agite, la fécule vient se placer avec une teinte bleu noir entre la couche inférieure et la supérieure.

Lorsqu'on a retiré ces fioles du bain-marie, si on laisse tomber la température à 20 ou 18 degrés, il se forme avec le beurre naturel de légers flocons blancs que nous examinerons au microscope.

Le beurre de margarine produit ce phénomène beaucoup plus lentement; le dépôt est moins abondant et n'a pas l'aspect floconneux du précédent. Avec la margarine de premier choix il n'occupe même pas toute la surface de démarcation, avec la margarine de deuxième qualité le dépôt est un peu plus abondant. A la longue l'un et l'autre se divisent en deux parties, l'une se précipitant au fond du vase avec l'aspect glaireux, l'autre nageant à la surface et ayant l'aspect demi-fluide.

Les dépôts obtenus avec le suif et l'axonge augmentent de volume. L'examen microscopique servira à différencier ces substances.

Le premier dépôt formé avec le suif montre au microscope des cristaux bien caractérisés de stéarine (*fig.* 6, A). Ce sont de petites masses rondes ou elliptiques d'où partent des aiguilles roides qui donnent à ces cristaux l'aspect d'oursins ou de hérissons. Lorsqu'on s'est servi de suif de veau, tous ces cristaux n'ont pas la même netteté (*fig.* 6, B). On voit comme des écailles pavimenteuses d'où partent les aiguilles que nous venons de décrire. A côté on observe quelques cristaux de margarine sous forme de petits plumasseaux isolés ou pris dans les globules gras.

Avec l'axonge (*fig.* 5, A) on observe également des sortes de cellules polyédriques, globules gras à demi-figés et comprimés, ce qui leur donne l'aspect de paillettes au milieu desquelles on remarque quelques cristaux très-petits de margarine. Si l'on s'est servi pour cette falsification de saindoux mal préparé, on voit des débris de panne, c'est-à-dire des cellules et des vésicules adipeuses (*fig.* 4).

La graisse d'oie donne des résultats ayant une certaine analogie avec le saindoux. Les corps gras se présentent sous forme de plaques carrées ou rectangulaires très-petites et brillantes, au milieu desquelles on voit de petits faisceaux de margarine cristallisée (*fig.* 5, B).

Avec le beurre frais le microscope montre de longues et délicates aiguilles de margarine flexueuses, contournées, se réunissant en faisceaux qui, en se groupant, présentent les formes les plus variées (*fig.* 1, A). Jamais on ne voit de cristaux de stéarine.

Lorsque le beurre a subi la fusion à une chaleur assez forte, c'est-à-dire lorsqu'on emploie le beurre fondu, ces aiguilles diminuent considérablement de longueur : elles sont groupées autour d'un point central et ont l'aspect chevelu (*fig.* 1, R).

Si à la liqueur éthéro-alcoolique on a ajouté un peu de teinture d'iode, la margarine du beurre se dépose sous forme de petits grains qui laissent voir au microscope cette sub-

stance cristallisée en arborescences ou sortes de plumes mêlées à des aiguilles plus larges dont les extrémités s'étalent et paraissent à l'état de demi-fusion. Le beurre artificiel Mouriès donne des cristaux de margarine beaucoup moins nets, englobés dans des traînées graisseuses à l'état de demi-fusion.

Le plus souvent on voit le globule gras présentant l'aspect d'une goutte de vernis qui s'est fendillée en se desséchant; avec un fort grossissement, on remarque que ce sont des cristaux infiniment petits de margarine qui produisent l'aspect des fentes (*fig.* 3, H).

De plus, si l'on observe au microscope la matière glaireuse qui se forme au fond du vase, on remarque une quantité considérable de fragments de tissus végétaux et animaux et de débris de matières colorantes qu'on peut reconnaître au microscope. Le curcuma se présente sous la forme de petites masses finement granulées, souvent ovoïdes et ayant une teinte d'un jaune rouge (*fig.* 3, A). Cette couleur se fonce et brunit en présence d'un peu d'alcali.

Le safran (*fig.* 3, K) présente des débris jaune safran, des fibres et des cellules végétales toutes teintées en jaune, couleur qu'on voit passer au bleu et au violet sous l'influence de l'acide sulfurique.

Le rocou apparaît sous forme de plaques d'un jaune roux remplies de sortes de rognons ou noyaux plus foncés (*fig.* 3, F).

Enfin le jus de carotte est tout à fait caractéristique : entre les cellules végétales, on remarque une masse de fragments ayant l'aspect d'aiguilles brisées d'un rouge carotte (*fig.* 3, D).

Les expériences que nous venons de rappeler forment en quelque sorte l'analyse qualitative du beurre.

Les suivantes serviront à l'analyse quantitative.

5 grammes de beurre sont pesés exactement et placés dans un ballon avec 25 grammes d'éther à 66 degrés et

autant d'alcool à 90 degrés. Le tout est plongé dans un bain-marie à la température de 30 degrés. On agite et l'on obtient au bout de quelques minutes un soluté légèrement troublé.

On filtre alors en ayant soin de chauffer l'entonnoir et de placer dans de l'eau à 40 degrés le flacon dans lequel doit s'écouler le liquide filtré. On lave à plusieurs reprises avec un mélange d'alcool et d'éther le filtre qui a été taré exactement; avant de dessécher le résidu, on en porte une trace sous le champ du microscope. Si le beurre est pur, on doit n'apercevoir que la caséine, qui se présente sous forme de petits grains réunis en flocons. Après cet examen, le filtre est séché à l'étuve, puis pesé. Un bon beurre ne laisse pas plus de $1^{gr},50$ à 2 grammes de résidu pour 100; si ce chiffre est dépassé, il y a mauvaise préparation au delà de 4 grammes, la fraude est évidente.

Le résidu sec laissé sur le filtre doit avoir l'aspect de l'albumine ou plutôt du gluten desséché.

Après ce premier dosage, on laisse refroidir le liquide filtré à la température de 15 ou 18 degrés. Une heure après, on voit des flocons blancs se former.

Ils sont extrêmement abondants au bout de six heures; cependant le dépôt n'est complet qu'au bout de douze heures. Examiné au microscope, il montre des cristaux de margarine pure. Séché dans un courant d'air sec, il devient comme farineux et se détache facilement du filtre, ce qui permet de le peser. On obtient ainsi avec un beurre naturel de la margarine pure dont le poids ne doit pas être inférieur à 35 grammes pour 100 et supérieur à 40.

Le liquide filtré est mis dans un ballon et chauffé de manière à être réduit de moitié. Après cette opération on le verse dans un petit entonnoir en verre fermé par un robinet et peut-être plus simplement avec le doigt.

Par le refroidissement, il se dépose des gouttelettes huileuses, qu'il est facile de séparer du liquide devenu opalin.

On obtient 28 à 30 pour 100 d'huile, se figeant facilement et renfermant encore de la margarine difficile à séparer de l'oléine; en évaporant le liquide jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'alcool et d'éther, on retire ainsi 14 pour 100 d'une graisse demi-fluide à forte odeur de beurre fondu, qui renferme la butyrine et la caprine et un mélange en proportions à peu près égales d'oléine et de margarine.

En résumant, on a :

Caséine desséchée		2
Margarine pure	40	
» de l'huile	10	56
» du dernier dépôt	6	
Oléine de l'huile	20	26
» du dernier dépôt	6	
Butyrine caprine et caproïne		2
Eau et perte		14
Total		100

L'évaporation du beurre à l'étuve et à une température de 120 degrés fera connaître exactement la quantité d'eau qu'il renferme.

Margarine Mouriès.

Les mêmes opérations ont été répétées avec du beurre de margarine Mouriès premier choix : voici les résultats obtenus.

Le premier dépôt, correspondant à celui de caséine, montre au microscope des débris de fibres végétales de tissus adipeux déchirés par l'action de la chaleur. Desséché, il ne doit pas dépasser 4 grammes, si ce beurre est de bonne qualité.

Le deuxième dépôt, composé de margarine pure, se forme très-lentement. Au bout de six heures, alors que toute la margarine du beurre est complétement déposée, il ne s'est

formé aucun flocon. Après quinze heures, il n'y en a environ que 8 grammes pour 100; enfin vingt-quatre heures après le chiffre ne dépasse pas 11 grammes, ce qui permet de différencier nettement le beurre de margarine du beurre naturel. Les différences sont telles qu'il sera également facile de reconnaître tout mélange, surtout lorsque la présence de colorants artificiels et de tissus adipeux non accompagnés de cristaux de stéarine sont déjà des indices très-sérieux.

Par évaporation du liquide éthéro-alcoolique, on obtient 48 pour 100 d'huile se figeant facilement, mais ayant toutefois un peu moins de consistance que la précédente; on peut cependant la considérer comme renfermant encore un tiers de margarine.

La dernière opération donne également une graisse semi-fluide qui se durcit par le froid, qui n'a aucune odeur butyreuse, mais plutôt celle du jus de veau, sans cependant qu'elle soit très-prononcée. Son poids est de 8 pour 100; cette graisse contient de la margarine, de l'oléine et différentes matières grasses qui peuvent être évaluées à 2 grammes. En résumé nous avons :

Résidu solide de débris de tissus végétaux et de membranes animales		gr 4
Margarine pure	gr 12	27
» renfermée dans l'huile	12	
» » la graisse demi-fluide	3	
Oléine de l'huile	36	39
» la graisse semi-fluide	3	
Matières grasses diverses	2	2
Perte et eau	28	28
		100

Le beurre de margarine renferme toujours du chlorure de sodium et une forte proportion d'eau, qui sera dosée directement par évaporation à l'étuve.

La margarine, observée au microscope, se présente sous forme d'aiguilles aplaties et brisées, ce qui a pu faire croire à la cristallisation en paillettes.

Suif. — 5 grammes ont été traités par 50 grammes du mélange éthéro-alcoolique à 60 degrés, température à laquelle s'opère la dissolution qui est à peu près limpide. Si on laisse refroidir à 20 degrés, on voit bientôt se former un léger dépôt blanc et granuleux. Si l'on plonge dans le liquide une baguette en verre, afin d'en retirer une parcelle pour l'examiner au microscope, il s'opère aussitôt une cristallisation des plus abondantes. En filtrant, le liquide se trouble de nouveau, et ce n'est qu'après deux ou trois opérations semblables que le liquide reste clair; alors, en faisant sécher dans un courant d'air froid le dépôt resté sur filtre jusqu'au moment où il s'effleurit et devient farineux, on trouve, par pesée, un chiffre de $3^{gr},95$, soit 79 ou 80 pour 100, alors que le beurre pur ne donne pour cette dernière opération que 39 à 40. L'écart est suffisant pour découvrir toute falsification et tout mélange.

A peine ce dépôt est-il formé qu'on voit se produire des gouttelettes huileuses qui se figent pendant la nuit si elle est un peu froide.

Cette huile figée, examinée au microscope, montre de belles aiguilles de margarine, analogues à celles du beurre frais. Elle est complétement exempte de stéarine et semble formée exclusivement de margarine et d'oléine; son poids est de 8 pour 100. On obtient le reste de la matière par l'évaporation de l'éther alcoolique. En résumé on a :

	Pour 100.
Margarine et stéarine, premier dépôt	80
Oléine mêlée de margarine	8
Matières grasses diverses en dissolution dans l'oléine	6
Eau et perte	6
	100

Au lieu de hâter la précipitation à l'aide d'une baguette de verre, on peut laisser le dépôt se former naturellement. Il se présente bientôt sous forme de cône ou de stalagmites dont la base part du fond du verre. Examiné au microscope, il présente ces traînées avec cristallisation cristalline dont parle M. Gaillard. Les dessins de la *fig.* 6, B, en donneront une idée.

Dans la cristallisation obtenue en plongeant une baguette de verre, on reconnaît plus facilement la stéarine. Elle est sous forme de disques fortement teintés en jaune et rayonnant en tous sens.

Axonge. — En répétant ces opérations avec l'axonge, il se forme un léger dépôt qui augmente aussitôt qu'on plonge une baguette de verre dans le liquide. En le laissant se former naturellement, on voit des petits grains blancs qui tapissent les parois du verre et qui, examinés au microscope, semblent formés de paillettes. En employant un fort grossissement, on voit que ces amas sont formés d'aiguilles larges et étalées comme celles qui dépassent les arborisations de la *fig.* 2. Le poids du dépôt séché à l'air et pesé au moment où il s'effleurit est de 19 à 20 pour 100, c'est-à-dire moitié de ce qu'on obtient avec le beurre naturel. En évaporant au tiers le liquide éthéro-alcoolique passé après filtration, on obtient un second dépôt d'axonge semi-fluide qui conserve cet aspect tout à fait caractéristique, même après dessiccation dans un courant d'air sec.

On retire ainsi la presque totalité de ce qui reste d'axonge. En continuant d'évaporer, on obtient une petite quantité d'huile qui se fige moins facilement que les précédentes. L'eau se dose par évaporation à l'étuve.

Graisse d'oie. — La graisse d'oie donne des résultats analogues à ceux du saindoux; le premier dépôt est cependant un peu plus faible : il est de 15 à 18 pour 100.

En résumé, on reconnaîtra que le beurre naturel est de bonne qualité, en traitant un poids déterminé par un mé-

lange à parties égales d'éther à 66 degrés et d'alcool à 90 degrés dans les proportions de 10 pour 100.

On opère la dissolution en plaçant le mélange dans un bain-marie à la température de 35 à 40 degrés, puis on laisse refroidir jusqu'à 18 degrés. Au bout de vingt-quatre heures, le beurre naturel doit laisser un dépôt de margarine pure qui, desséché, ne devra pas être supérieur à 40 pour 100, ni inférieur à 35. Une augmentation dans ces derniers chiffres serait un indice certain de falsification à l'aide de suif de bœuf, de veau ou de mouton. Une diminution, au contraire, indiquerait un mélange de margarine Mouriès, d'axonge ou de graisse d'oie. L'observation microscopique indiquera quelle est la matière grasse employée pour cette fraude.

LÉGENDE DE LA PLANCHE.

(Observations microscopiques ; grossissement : 500.)

Fig. 1. — A, margarine retirée du beurre frais, à l'aide de la liqueur alcoolique.
B, margarine retirée de la même manière d'un beurre rance, ayant subi la fusion pour être vendu.

Fig. 2. — Grain de margarine retiré du beurre frais par la liqueur éthérée alcoolique, additionnée de quelques gouttes de teinture d'iode.

Fig. 3. — H, margarine retirée du beurre de margarine Mouriès, mêlée de tissus végétaux et animaux et de matières colorantes artificielles.
A, curcuma servant à teindre le beurre.
B, grains de rocou trouvés dans du beurre de margarine.
C, fragment de tissu qu'on observe fréquemment dans le beurre de margarine.
D, jus de carotte et cellules végétales, provenant du suc qui a servi à colorer le beurre.
E, fibres végétales qui se trouvent souvent dans le beurre de margarine.
F, débris de rocou ayant servi à teindre le beurre.
G, grain de pollen.
K, débris de safran.

Étude sur le beurre et ses falsifications par les matières grasses, par M. Husson.

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.



Fig. 4.

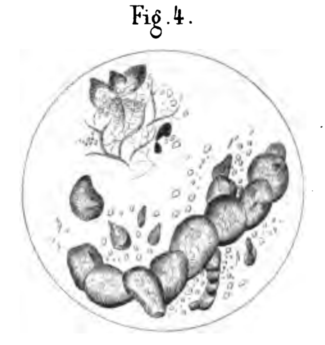


Fig. 5.

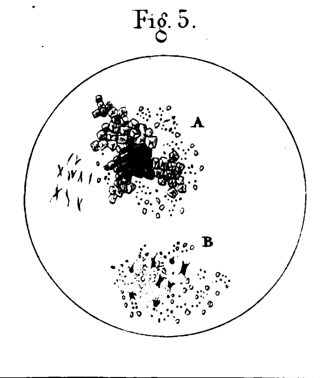
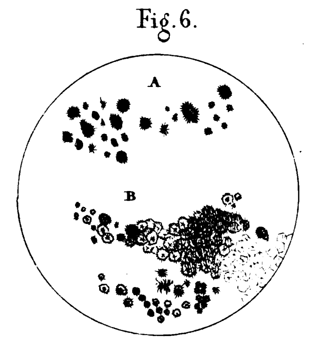


Fig. 6.



Gravé par P. Méa. Imp. P. Méa, r. des Chantiers, 1, Paris

Fig. 4. — Cellules et tissu adipeux trouvés dans le beurre falsifié avec de l'axonge mal préparé.

Fig. 5. — A, margarine retirée de l'axonge, à l'aide de la liqueur éthérée alcoolique.
B, margarine retirée de la même manière de la graisse d'oie.

Fig. 6. — A, stéarine retirée du beurre falsifié avec le suif du commerce.
B, stéarine retirée du beurre falsifié avec du suif de veau.

SUR LA RÉFORME DE QUELQUES PROCÉDÉS D'ANALYSE

USITÉS DANS LES LABORATOIRES DES STATIONS AGRICOLES ET DES OBSERVATOIRES DE MÉTÉOROLOGIE CHIMIQUE;

PAR M. AUGUSTE HOUZEAU.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences, dans la séance du 19 mars 1877.

Premier Mémoire. — AMMONIMÉTRIE.

Le grand développement qu'a pris, depuis quelques années, l'application de l'analyse chimique à l'étude de questions qui intéressent au plus haut point l'Agriculture et la Météorologie, développement qui s'est traduit par la fondation de divers laboratoires, consacrés à l'examen du sol, des eaux et de l'atmosphère, puis la difficulté de recruter un personnel suffisamment exercé à ce genre d'opérations très-délicates, m'ont conduit à entreprendre la réforme des procédés d'analyse les plus usités, de manière à les mettre à la portée du plus grand nombre.

Il ne faut pas oublier qu'en Agriculture, comme en Météorologie, la solution des problèmes dépend souvent plutôt d'études poursuivies pendant de longues années par un grand nombre d'observateurs que de la précision même des instruments employés. Les procédés compliqués ne sont guère utilisés que par leurs auteurs.

Néanmoins, je me suis attaché dans ce travail à respecter scrupuleusement l'exactitude des méthodes, au point de corriger même celles qui sont acceptées comme bonnes, alors que parfois leur valeur est bien plus apparente que réelle.

La première Partie de ce travail est consacrée à l'ammonimétrie, c'est-à-dire au dosage de l'ammoniaque.

Ammonimétrie.

Jusqu'à ce jour la détermination de l'ammoniaque dans les produits dont s'occupe la Chimie agricole ne s'est guère accomplie que par la méthode volumétrique indirecte, si exacte d'ailleurs, que nous a fait connaître, il y a une trentaine d'années, M. Peligot. Cette méthode ([1]), à laquelle la science agricole est redevable de si nombreux travaux, consiste, on le sait, à traiter le liquide ammoniacal par un excès d'un acide titré et à apprécier ensuite par une seconde opération, à l'aide d'une solution alcaline titrée (sucrate de chaux, soude, eau de chaux), l'acide qui est demeuré libre. La différence entre le poids de l'acide libre et son poids primitif, avant le contact avec le principe ammoniacal, donne le poids de l'acide qui a été neutralisé. Par le calcul on trouve le poids de l'ammoniaque qui correspond à l'acide neutralisé. C'est grâce à cette méthode, que divers chimistes et agronomes français, tels que MM. Boussingault, Barral, Mangon, Thenard, ont pu se livrer à leurs longues recherches sur les eaux pluviales, les eaux d'irrigation, la composition des fumiers, etc.

Mais les chimistes savent aussi combien cette méthode, fort aisée dans son emploi lorsqu'il s'agit d'apprécier quel-

([1]) En 1851, à l'occasion du dosage de l'ammoniaque contenue dans les eaux de Lyon, M. Bineau a décrit un procédé ammonimétrique basé également sur l'emploi de deux liqueurs titrées, l'une acide et l'autre alcaline.

ques centigrammes d'ammoniaque, laisse encore d'incertitude, à moins d'une grande habileté de l'opérateur, quand on n'a plus à apprécier que des milligrammes et parfois même jusqu'à des fractions de milligramme. Le passage de la teinte rouge du tournesol employé pour marquer la neutralisation de l'acide par l'alcali titré à la teinte bleue est tellement fugace que, pour peu qu'il y ait interruption dans la chute de la solution alcaline, à ce moment délicat de l'opération, le résultat du dosage demeure incertain.

L'obligation de se servir d'une liqueur alcaline dont le titre, à cause des variations qu'il subit, a besoin d'être souvent vérifié, est encore une cause de complications, principalement quand les essais alcalimétriques ne se font qu'à des intervalles éloignés.

Enfin un autre inconvénient plus grave de la méthode indirecte, c'est d'être absolument privée de toute valeur qualitative; on ne sait qu'il y a ou qu'il n'y a pas d'ammoniaque qu'après avoir effectué les opérations (vérifications du titre de la solution alcaline et titrage de la liqueur d'essai).

Pour ces motifs, la méthode directe que je propose présente de grands avantages: elle est plus simple, tout aussi exacte et n'exige que le concours d'une seule liqueur titrée à composition inaltérable. En outre, par son caractère tout d'abord qualitatif, elle dispense de l'opération ultérieure du titrage quand la liqueur d'essai ne contient pas d'ammoniaque.

Elle repose sur l'emploi du tournesol *rouge vineux stable,* dont j'ai fait déjà un grand usage dans mes recherches sur l'ozone atmosphérique.

Ce tournesol vineux est en effet un réactif précieux; il bleuit par les alcalis et passe au rouge franc au contact des acides.

Sa sensibilité est très-grande. L'expérience montre qu'il

accuse directement et avec netteté l'ammoniaque libre en dissolution dans l'eau, quand celle-ci n'en renferme que $\frac{1}{2000000}$ et même $\frac{1}{4000000}$ de son poids.

MODE OPÉRATOIRE.

I. — *Constatation de la présence de l'ammoniaque.*

Lorsqu'on opère sur 1 décilitre d'eau dans laquelle, par les méthodes connues [1], on a condensé l'ammoniaque caustique, il suffit de colorer faiblement cette eau avec quelques gouttes de la teinture de tournesol rouge vineux stable, c'est-à-dire avec une quantité suffisante

(1) Ces méthodes, on le sait, consistent à déplacer l'ammoniaque par une base fixe : potasse, soude ou magnésie. J'ajouterai cependant que, toutes les fois qu'il n'y a pas à craindre la décomposition d'une matière organique azotée par la potasse ou la soude, il est préférable de se servir de ces bases à la place de la magnésie, qui ne peut retenir la totalité de l'acide carbonique que les eaux ou les terres renferment.

Lorsque l'emploi de la magnésie est obligatoire, il vaut mieux renoncer à l'usage du tournesol et se servir d'une décoction alcoolique de cochenille, sur laquelle l'acide carbonique libre n'a pas d'influence.

J'ajouterai encore que divers essais m'ont fait entrevoir la possibilité de doser par la méthode directe l'ammoniaque dégagée à froid dans une atmosphère confinée par la potasse, en substituant à l'acide titré employé comme absorbant un volume suffisant d'eau pure. Mais dans ce cas il importe de dégager l'ammoniaque sous une cloche à capacité la plus restreinte possible.

Les résultats suivants montrent l'influence de cette capacité :

	Cloche de 5 litres.	Cloche de 2 litres.
Potasse solide en excès et solution de sel ammoniac contenant ammoniaque	mg 15,3	mg 15,3
Ammoniaque trouvée dans 100 centimètres cubes d'eau employés comme absorbants....	4 (?)	13,1
D'où ammoniaque non absorbée	11,3	2,2

Je ne doute pas que dans le même temps l'absorption de l'ammoniaque erait complète si l'on opérait sous une cloche d'une capacité inférieure à 1 litre.

pour lui communiquer une teinte violet rouge, assez transparente pour permettre la lecture d'un journal à travers le liquide.

Si le tournesol vineux conserve sa couleur, c'est une preuve qu'il n'y a pas d'ammoniaque ou tout au plus une proportion inférieure à $\frac{1}{2000000}$, soit à $0^{mgr},05$ AzH^3 pour 100 centimètres cubes d'eau.

Dès que le poids de l'alcali atteint ou dépasse $0^{mg},05$, le tournesol vire immédiatement au bleu.

Les opérateurs qui n'ont pas l'habitude de ces essais délicats feront bien de se servir, comme point de comparaison, d'un *témoin* préparé avec 1 décilitre d'eau entièrement exempte d'alcali et d'acide carbonique [1], et colorée en violet rouge avec le même nombre de gouttes de tournesol vineux stable.

II. — *Dosage de l'ammoniaque.*

Dès qu'on a acquis la certitude que liquide sur lequel on opère est ammoniacal, on détermine aisément la proportion de l'alcali en versant directement dans ce liquide, déjà coloré par le tournesol, un acide titré faible jusqu'à l'apparition du rouge franc, laquelle teinte, lorsque l'acide n'est pas en trop grand excès, doit passer au vineux après trois ou quatre minutes.

Un *témoin,* placé à côté du verre où se fait la titration, est un guide sûr pour les personnes peu accoutumées à ces opérations.

On doit suspendre l'addition de la liqueur acide quand la masse du liquide a pris la teinte du témoin ou ne l'a dépassée que très-faiblement.

---

(1) La présence des acides carbonique, chlorhydrique et nitreux jette la plus grande perturbation dans les résultats.

L'acide que j'emploie pour le dosage de très-petites quantités d'ammoniaque est préparé de telle façon que 1 centimètre cube correspond à $0^{mg},1$ ammoniaque.

La simple lecture de la burette fait donc connaître, sans aucun calcul, la quantité de l'alcali cherché. Si, par exemple, on a employé 12 centimètres cubes d'acide, on aura dosé $\frac{12}{10}$ de milligramme, soit $1^{mg},2$ d'ammoniaque.

Épreuves de la méthode.

Le degré de confiance qu'on doit accorder à la méthode directe est justifié par les faits suivants.

1 litre d'eau distillée a été additionné d'un centimètre cube d'ammoniaque du commerce; on a ensuite, pour chaque essai, prélevé 1 décilitre de cette solution qui a été colorée par 8 gouttes ($0^{cc},3$) de teinture de tournesol rouge vineux stable. Voici quels ont été les résultats du titrage :

	Acide titré employé.		Ammoniaque (AzH^3).
	cc		mg
1er essai........	12,8	équivalant à	1,28
2e essai........	12,9	id.	1,29
3e essai........	12,9	id.	1,29

Ainsi l'incertitude dans le titrage n'a pas dépassé $\frac{1}{100}$ *de milligramme*. La méthode indirecte de M. Peligot n'atteint pas cette précision. M. Boussingault, qui en a fait un constant usage dans son travail sur le dosage de l'ammoniaque des eaux et qui l'a en outre sensibilisée en modifiant la composition des liqueurs, estime que l'erreur possible de cette méthode peut même s'élever à $\frac{3}{100}$ de milligramme.

J'ai voulu toutefois contrôler, par la méthode indirecte, les résultats obtenus ci-dessus.

Chaque essai a été fait sur 1 décilitre de la même dissolution ammoniacale précédente.

Acide titré employé... $10^{cc} = 12^{mgr},1$ AzH^3.

On a trouvé :

1er ESSAI. — *Titre de la solution de chaux.*

Avant	$29^{cc},8$	
Après	26,6	
	3,2	$= 1^{mgr},31$ AzH^3

2e ESSAI. — *Titre de la solution de chaux.*

Avant	29,8	
Après	26,8	
	3,0	$= 1^{mgr},22$ AzH^3

3e ESSAI. — *Titre de la solution de chaux.*

Avant	29,8	
Après	26,4	
	3,4	$= 1^{mgr},38$ AzH^3

Les résultats ont donc été moins réguliers. Ce n'est pas tout, j'ai voulu m'assurer du degré de sensibilité que comportait l'emploi de la méthode directe pour la détermination de quantités excessivement faibles d'ammoniaque.

Voici les résultats :

1er ESSAI.

Eau distillée pure (privée d'acide carbonique et d'ammoniaque)	100^{cc}
Ammoniaque ajoutée	$0^{mgr},645$
Ammoniaque trouvée	$0^{mgr},630$
Différence...	$0^{mgr},015$

2e ESSAI.

Eau distillée pure	100^{cc}
Ammoniaque ajoutée	$0^{mgr},130$
Ammoniaque trouvée	0,129
Différence...	0,001

Conclusion. — Il est permis d'avoir toute confiance dans l'emploi de la méthode directe (liqueur titrée unique) pour la détermination de quantités même excessivement faibles d'ammoniaque.

Sous ce rapport, il n'est pas sans intérêt de faire remarquer comment, après un demi-siècle, on revient au point de départ de l'*alcalimétrie* telle que Descroizilles l'avait conçue en 1804 pour l'essai des potasses.

Observations.

Cependant, pour que l'exactitude des résultats ne soit pas illusoire, il importe avant tout que l'acide titré, ou le liquide destiné dans certains cas à recueillir l'ammoniaque, soit préparé avec une eau non-seulement entièrement exempte d'ammoniaque, mais encore de tout principe alcalin ou acide. C'est un fait connu que les eaux distillées des laboratoires sont généralement ammoniacales et plus ou moins riches en acide carbonique et quelquefois même en acide chlorhydrique.

Il importe donc de ne faire usage que d'eau distillée qui, essayée au volume de 100 centimètres cubes, ne prendra aucune teinte bleuâtre, même d'une façon passagère, au contact de quelques gouttes de teinture de tournesol rouge vineux stable.

Voici d'ailleurs les deux manières les plus simples pour se procurer aisément de l'eau privée d'ammoniaque.

Préparation de l'eau pure.

I. Faire bouillir dans une *capsule de platine* 350 centimètres cubes d'eau distillée jusqu'à réduction à 210 centimètres cubes; si l'on faisait usage d'une capsule ou d'un ballon en verre, l'eau pourrait ne plus contenir d'ammo-

niaque, mais elle conserverait une alcalinité notable, due aux principes fixes du verre.

II. Pour obtenir une plus grande quantité d'eau pure, on distille dans un alambic 10 litres d'eau potable additionnée d'une quantité suffisante de chaux vive pour retenir l'acide carbonique libre et celui des bicarbonates, soit, pour un cas assez général, 20 grammes de chaux.

Les quatre ou cinq premiers litres qui passent sont mis de côté ; ils contiennent la totalité de l'ammoniaque ; l'eau qu'on recueille ensuite est entièrement privée d'alcali.

Préparation de l'acide titré.

C'est surtout pour la préparation de l'acide titré que l'emploi d'une eau pure est indispensable ; l'eau distillée ordinaire, c'est-à-dire ammoniacale, en neutralisant une partie de l'acide, altérerait le titre de la liqueur.

Pour le dosage de très-petites quantités d'ammoniaque, comme c'est le cas, par exemple, pour l'ammonimétrie appliquée aux eaux pluviales ou de sources, de rivières, etc., je fais usage d'une solution titrée obtenue par l'une des formules suivantes :

Acide sulfurique pur bouilli dans une capsule de platine jusqu'à réduction à moitié et refroidi sous une cloche..............................	1^{gr},464
Eau pure : quantité suffisante pour faire 5 litres à la température de 18 degrés.	
Acide oxalique cristallisé pur [1] ($C^2O^3, 3HO$)....	0,371
Eau pure : quantité suffisante pour faire 1 litre à 18 degrés.	

1 centimètre cube de l'un de ces acides = 0^{mgr},1 AzH^3.

---

[1] Obtenu en traitant le sucre candi par 7 fois son poids d'acide nitrique étendu ensuite de 1 $\frac{1}{2}$ fois d'eau.

Pour les analyses moins délicates, j'emploie un acide dix fois plus fort, dont 1 centimètre cube égale $1^{mgr},0$ AzH^3.

Préparation de la teinture de tournesol rouge vineux stable.

La préparation de cette teinture n'offre aucune difficulté : il suffit d'aciduler avec quelques gouttes d'acide sulfurique dilué une dissolution de tournesol bleu, jusqu'à ce qu'elle prenne une teinte vineuse très-prononcée.

Mais, comme il arrive le plus souvent que la stabilité de cette teinture n'est qu'apparente, on ne devra la considérer comme stable que lorsqu'un trait fait avec cette teinture sur une assiette de porcelaine légèrement chauffée laissera après dessiccation une tache rouge vineux. Dans un grand nombre de cas, en effet, bien que paraissant violacée après l'addition de l'acide, la teinture passe au bleu au moment où on l'évapore à siccité.

Une fois la couleur rouge vineux stable obtenue, on la rend durable en ajoutant à la teinture une petite quantité d'acide phénique, de manière qu'elle en exhale sensiblement l'odeur. Un à deux millièmes d'acide phénique solide suffisent.

Je conserve ainsi depuis deux ans dans mon laboratoire une teinture rouge vineux qui n'a subi aucune modification.

Il est à peine nécessaire d'ajouter que, si au moment de l'acidulation on dépassait la teinte vineuse de façon à produire le rouge pelure d'oignon, on neutraliserait une partie de l'acide par une dissolution d'alcali, fixe chaux ou soude.

Quand on ne dispose pas de teinture toute préparée, on l'obtient directement dans un état convenable de concentration en faisant digérer pendant douze ou vingt-quatre heures 25 grammes d'excellent tournesol en pains et

150 centimètres cubes d'eau froide. Après sa conversion au rouge vineux stable, $\frac{3}{10}$ de centimètre cube de cette teinture filtrée doivent être suffisants pour communiquer à 1 décilitre d'eau pure (privée d'ammoniaque et d'acide carbonique) une nuance vineuse assez faible pour permettre la lecture d'un journal à travers l'épaisseur du liquide. Au reste la sensibilité du réactif diminue si l'on colore trop fortement l'eau.

Quand cette coloration vineuse est convenable, il suffit de la présence de $\frac{1}{2000000}$ d'ammoniaque caustique, c'est-à-dire de $0^{mgr},05\,AzH^3$ par décilitre d'eau colorée, pour amener instantanément dans la liqueur une *teinte bleue* persistante. Le réactif accuse encore une proportion moitié moindre d'ammoniaque, mais dans ce cas la teinte bleue n'est que passagère. Ordinairement j'accomplis le titrage dans un verre cylindrique droit, placé tout près d'une fenêtre. Les changements de teinte s'observent par transparence.

RECHERCHES SUR LA GLYCOGÉNÈSE VÉGÉTALE;

PAR M. V. JODIN.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences, le 15 octobre 1877.

PREMIÈRE PARTIE.

INTRODUCTION.

Les travaux classiques de M. Cl. Bernard sur la glycogénèse animale ont montré l'extrême importance du rôle que jouent les matières sucrées en Biologie.

Leur genèse au sein de l'organisme, leur diffusion par la circulation dans toutes les parties, leur disparition, leurs transformations, etc., tous ces actes les rattachent aux

phénomènes de la nutrition, « cette propriété encore aujourd'hui la moins connue et la plus difficile à pénétrer ».

La glycogénèse est de plus une fonction qui paraît commune aux animaux et aux végétaux; son étude peut donc intéresser ces grandes questions de Physiologie générale, dont les solutions progressives semblent parfois rapprocher de plus en plus, dans l'unité supérieure de la vie, les deux grands règnes qui réalisent les innombrables formes du monde organisé.

D'un autre côtés, le exigences d'une industrie perfectionnée ont posé à la Science contemporaine le problème de la production saccharine par les plantes utilisées dans l'industrie sucrière, et ont provoqué des recherches de glycogénèse végétale proprement dite. Nouvel exemple de l'appui fécond que se prêtent réciproquement la Science pure et la Science appliquée dans les grandes questions de Philosophie naturelle, qui généralement intéressent à la fois la prospérité matérielle de l'homme et les aspirations de son intelligence.

Ces quelques mots mettront suffisamment en évidence le point de vue très-étendu d'où je considère cette question de la glycogénèse végétale, et justifieront le droit que tout savant peut avoir de s'établir sur un aussi vaste domaine. Ses efforts, quels qu'ils soient, pourront s'exercer librement sans qu'il soit exposé, s'il ne le veut pas, à rencontrer et à contrarier ceux qui avec lui travaillent sur le même terrain.

§ I. — Des sucres et hydrates de carbone.

Généralités. — La famille des sucres ou hydrates de carbone comprend un assez grand nombre d'espèces qui se rapportent à trois ou quatre genres ou types principaux :

1er GROUPE.	1er *type*.	Glycoses...	$C^{12}H^{12}O^{12}$
2e GROUPE.	......	Lactose....	$C^{12}H^{11}O^{11} + HO$ (1)
	2e *type*.	Saccharoses.	$C^{12}H^{11}O^{11}$
	......	Dextrine...	$C^{12}H^{10}O^{10}$ (1)
		....	....
	3e *type*.	Glycogène .	$C^{12}H^{10}O^{10} + 2HO$
		Amidon....	$C^{12}H^{10}O^{10}$
	4e *type*.	Celluloses...	$C^{12}H^{10}O^{10}$ (?).

La Chimie rationnelle n'est pas encore parvenue à établir d'une façon rigoureuse les rapports fonctionnels caractéristiques de ces différents types, sauf peut-être en ce qui concerne les deux premiers que, d'après M. Berthelot, on s'accorde généralement à regarder : le premier comme caractéristique d'alcools polyatomiques et le second comme les éthers de ces alcools formés par la réunion de 2 molécules alcooliques avec élimination d'eau.

Quoi qu'il en soit, la *parenté* de ces différentes substances est établie moins encore par les analogies de leurs formules chimiques que par les rapports de filiation qui les rattachent les unes aux autres. Cette filiation, considérée dans l'ordre physiologique, paraît se rapporter à des actes d'une haute importance et partager ces substances en deux groupes principaux, caractérisés par des fonctions spéciales.

Le premier groupe comprend exclusivement les glycoses du premier type, caractérisé par une grande altérabilité, ou plutôt une aptitude à intervenir dans les échanges vitaux. Ce sont des substances douées d'une puissante *affinité physiologique*, si l'on peut s'exprimer ainsi.

Dans le deuxième groupe, qui comprend à peu près toutes les autres substances appartenant à la famille des hydrates de carbone, cette affinité se trouve dissimulée, en quelque sorte latente. Elle ne reparaît qu'à la suite de dédouble-

(1) Type intermédiaire?

ments successifs qui ont pour résultat de ramener au premier type les états différents réalisés sous forme de saccharose, amidon, glycogène, etc.

Le premier groupe correspond aux actes immédiats, aux besoins présents de l'organisme; les substances du deuxième groupe répondent en outre à des actes éloignés, à des besoins futurs; ils assurent la continuité du processus biologique en réservant la matière première qui, plus tard, sera nécessaire à l'accomplissement de certaines fonctions, au passage par certaines phases de l'être vivant ([1]).

Ces différents rôles ont été mis en évidence par les travaux classiques de M. Cl. Bernard sur la glycogénèse animale et sur la manière toute différente dont se comportent le saccharose et le glycose injectés dans le sang : le premier en effet n'y reste pas : il s'y comporte comme un élément inerte qui, à très-faible dose, est éliminé dans les urines où on le retrouve dans son état primitif. Dans les mêmes conditions, le glycose ne passe pas dans les urines : il est retenu dans l'économie qui l'utilise tout entier; donc passage sans altération du sucre de canne dans le sang; destruction et utilisation du glycose dans l'organisme.

([1]) Le saccharose proprement dit, ou sucre de canne, paraît être un produit exclusif et caractéristique du végétal : du moins jusqu'ici on ne l'a pas trouvé élaboré directement par un organisme animal. Chez les mammifères, il semble être remplacé par le lactose ou sucre de lait. Chimiquement, le sucre de lait réalise un type intermédiaire entre le glycose et le saccharose, plus voisin cependant de ce dernier. De plus, son usage physiologique lui assigne positivement le rôle d'aliment réservé pour le jeune animal; son assimilation n'a lieu que postérieurement à un acte de digestion, c'est-à-dire de fermentation, etc., etc.: toutes conditions comparables aux actes de la vie végétale qui ont pour résultat d'emmagasiner à l'état de saccharose l'aliment nécessaire à l'évolution d'une nouvelle plante ou au renouvellement annuel d'une plante vivace. Dans l'un et l'autre cas, cette réserve saccharine ne pourra être utilisée qu'après l'action d'un ferment inversif qui la ramènera au type glycose par une sorte de digestion végétale.

Ces propriétés et fonctions différentes des sucres se retrouvent dans l'organisme végétal et le problème de la glycogénèse végétale a deux objets à considérer :

1° Origine première du sucre, considéré particulièrement dans ses rapports avec la fonction chlorophyllienne;

2° Transformations successives; phénomènes de doublements et dédoublements qui s'emparent de la molécule sucre à son origine et la conduisent à sa destination définitive à travers l'organisme.

Ces deux faces de la question présentent encore bien des obscurités. La première n'est guère encore éclairée que par des considérations théoriques, des inductions et des analogies plus ou moins plausibles auxquelles manque encore une sanction expérimentale directe.

L'autre est plus élucidée. Les transformations des hydrates de carbone les uns dans les autres : de la saccharose en glycose, de l'amidon en dextrine, de la cellulose même en glycose, etc., sont pratiquées depuis longtemps dans les laboratoires par des agents définis, les uns purement minéraux (acides); les autres, dérivés organiques (ferment inversif, diastase, etc.), mais agissant néanmoins en dehors de l'organisme producteur.

Il faut cependant remarquer que jusqu'ici toutes les transformations reproduites par l'expérience avaient ce caractère commun d'être analytiques, c'est-à-dire de marquer le passage d'une substance complexe à une plus simple (exemple, le saccharose dédoublé en glycose); tandis que l'inverse, le passage synthétique d'un type simple à un type plus complexe (retour du glycose au saccharose), avait jusqu'ici défié l'expérience, bien que cette transformation et d'autres analogues se produisent continuellement dans les végétaux.

Dans ces derniers temps, M. Durin a publié des observations qui sembleraient devoir donner accès à la Science

expérimentale dans cette voie jusqu'ici réservée des phénomènes naturels. Il a en effet annoncé que :

1° Le sucre de canne se dédouble en poids équivalents de *cellulose* et de *lévulose,* sous l'influence d'un ferment spécial ;

2° Le ferment qui détermine cette transformation a une nature diastasique (voir *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. LXXXIII, p. 128), c'est-à-dire qu'on pourrait formuler cette nouvelle fermentation par :

$$\underbrace{2C^{12}H^{11}O^{11}}_{\text{Saccharose.}} = \underbrace{C^{12}H^{10}O^{10}}_{\text{Cellulose.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Lévulose.}}.$$

On comprend toute l'importance de ces faits pour l'interprétation de certains phénomènes de la vie végétale. Cependant, sans vouloir aucunement diminuer la découverte de M. Durin, je dois dire qu'à plusieurs reprises j'ai tenté de répéter ses expériences en me plaçant autant que possible dans les mêmes conditions ; ces tentatives ne m'ont pas donné les résultats attendus. Cet insuccès prouve sans doute que les inconnues de ce problème expérimental ne sont pas encore toutes parfaitement déterminées et que de nouvelles études sont peut-être encore nécessaires pour le résoudre plus complétement.

§ II. — De l'origine du sucre dans le végétal.

Questions préliminaires. — Quelle est l'origine du sucre dans l'organisme végétal ? Quels sont les éléments ou facteurs physiologiques de sa synthèse ? Les recherches de M. Cl. Bernard sur la glycogénèse animale ont démontré que cette substance pouvait avoir une origine *animale,* c'est-à-dire que sa production n'était pas une propriété exclusive du règne végétal. Tout au plus pouvait-on encore prétendre que cette production n'avait pas le même caractère dans les deux règnes ; que chez le végétal elle résulte-

rait d'une fonction vraiment synthétique : le sucre serait formé de toutes pièces par des éléments plus simples, tandis que chez l'animal, au contraire, il dériverait par dédoublement de produits albuminoïdes ou autres, d'une complexité beaucoup plus grande (LEHMAN).

Cependant les études de M. Müntz sur le sucre des champignons ont révélé la présence de la mannite et de la tréhalose chez tous les représentants de cette nombreuse famille, depuis l'humble moisissure jusqu'aux gigantesques lycoperdons. Elles ont donc prouvé indirectement que la fonction chlorophyllienne n'était pas indispensable à la production synthétique des sucres, et que les composés ternaires, relativement peu compliqués (acides oxalique, acétique, lactique, etc.), qui, associés aux éléments minéraux nécessaires, suffisent à la nutrition des champignons inférieurs, pouvaient, dans ces organismes très-simples, arriver par des synthèses successives, à réaliser les divers types de sucre.

Un champignon inférieur peut produire du sucre en partant de l'acide oxalique ou peut-être même du corps organique le plus simple, l'acide formique ([1]).

Un végétal produit du sucre en partant de l'acide carbonique. On peut s'imaginer un champignon comme un végétal *décapité,* c'est-à-dire auquel manque le premier terme de la synthèse végétale. Complétez-le en le dotant de la fonction chlorophyllienne et il ne peut plus se distinguer d'un végétal proprement dit.

Ces considérations ou d'autres analogues ont engagé plusieurs savants à admettre que ce premier terme de la synthèse végétale dépendant de la fonction chlorophyllienne était réellement l'acide formique. Récemment en-

([1]) Je me réserve de publier plus tard les expériences que j'ai faites sur les aptitudes mycogéniques des composés ternaires les plus simples, notamment les acides formique, oxalique, acétique, etc.

core M. Gautier mettait au service de cette théorie sa science profonde de la Chimie organique et l'étayait par d'ingénieuses analogies entre la chlorophylle d'une part, et de l'autre certaines substances beaucoup mieux définies, telles que le quinone et l'hydroquinone, l'indigo bleu et l'indigo blanc. Mais il faut convenir qu'une sanction expérimentale manque encore à cette théorie, et qu'elle ne la reçoit pas même indirectement de ce fait, que l'acide formique a été trouvé dans certaines feuilles (pin, sapin, rhubarbe, ortie), ou certains fruits (saponaire, tamarin); car, dans l'état actuel de la Science, on est également autorisé à expliquer cette présence par un phénomène d'oxydation du sucre ou de telle autre substance, aussi bien que par la réduction CO^2.

Le problème expérimental de la recherche du premier terme de la synthèse chlorophyllienne, et subsidiairement de la place occupée par le sucre dans cette synthèse, reste donc jusqu'ici tout entier.

§ III. — Topographie du sucre dans le végétal.

La présence du sucre dans différentes parties des végétaux est connue depuis longtemps. L'industrie humaine, imitant l'instinct de l'abeille, a su l'aller trouver dans les réserves physiologiques que l'évolution du végétal prépare aux futures nécessités de la vie individuelle ou spécifique de la plante.

Son existence dans certains fruits, certaines racines ou tiges, est un fait de connaissance vulgaire et de tous les temps. L'analyse scientifique est venue plus tard le confirmer et l'étendre en révélant cette existance dans des parties où elle se trouvait plus dissimulée, par exemple dans les feuilles.

Cette diffusion générale du sucre dans le végétal suffirait à montrer le rôle important de cette substance dans tous les actes de la nutrition. L'inégalité de sa répartition entre

les différents organes d'une même plante prouve aussi que certaines parties exercent une sorte d'attraction sur la matière sucrée, peuvent la condenser dans leur tissu et en constituer des réserves pour les futurs besoins de l'organisme, tandis que d'autres parties ne possèdent pas cette propriété, du moins au même degré, agissent comme organes de consommation, peut-être de production, mais non de concentration.

Organes de production, organes de condensation ou de réserve et organes de consommation, voilà tout d'abord une distinction qui semble s'imposer à une étude méthodique de la glycogénèse. C'est donc, comme l'a très-justement dit M. Cl. Bernard, une analyse *topographique* du sucre qu'il faut commencer à faire.

Un travail d'ensemble fait spécialement à ce point de vue n'existe pas encore, mais les recueils scientifiques renferment des documents qui peuvent déjà au moins préparer une solution de la question. J'en citerai ici quelques-uns des plus récents.

I. M. J. Boussingault, dans un travail publié en extrait dans le t. LXXXIII, p. 978, des *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, a constaté que les pétales de fleurs ont une richesse saccharine bien supérieure à celle des feuilles vertes de même espèce; ainsi, tandis que les premières à l'état frais contiennent en moyenne 4,88 pour 100 de sucre, les feuilles n'en contiennent pas plus de 2,20 pour 100.

Ce savant donne pour la composition des pétales de rose:

Cellulose et matière insoluble.......	7,60
Sucre réducteur..................	3,40
Substance solubles autres que le sucre.	2,00
Eau et matières volatiles...........	87,00
	100,00

II. M. Corenwinder, dans ses études sur la betterave, a observé que le glycose ou sucre réducteur existait en plus

forte proportion dans les côtes de la feuille que dans son parenchyme.

Il n'a pas vérifié du reste la nature spécifique de ce glycose. Il le suppose identique au sucre de raisin (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIII), accompagné d'une très-faible proportion de saccharose.

III. M. Dehérain, dans sa *Chimie agricole*, p. 205 et suivantes, cite les travaux de plusieurs auteurs, entre autres de Pallas, qui en 1837, examinant le maïs avant la maturité des graines, trouva pour 1 gramme de matière sèche :

	Feuilles.	Tiges.
Glycose.............	0,070	traces
Saccharose...........	traces	0,270

IV. Je rapprocherai de ces résultats quelques déterminations extraites de mes registres d'expériences :

	1 GRAMME de matière fraîche dosait :			DATES des expériences.	OBSERVATIONS.
	Glycose.	Saccharose.	Sucre total.		
Pois, feuilles.........	0,0174	?	?	30 juillet 1873	Pois nain, cultivé en pleine terre.
» »	0,0070	0,0058	0,0128	4 août 1873	
» folioles..	0,0063	0,0071	0,0134	6 août 1873	
» pétioles et vrilles.	0,0105	0,0041	0,0146	6 août 1873	
» jeunes gousses...	0,0177	0,0101	0,0278	6 août 1873	
» feuilles.........	0,0073	0,0054	0,0127	10 août 1873	
Maïs quarant., feuilles.	0,0073	0,0039	0,0112	11 août 1873	Maïs quarantain en pleine terre.
Maïs géant, feuilles....	0,0044	0,0094	0,0138	12 août 1873	Maïs géant en pleine terre, avant l'épiage.
Maïs quarantain, tige...	0,0212	0,0798	0,1010	19 août 1876	Maïs quarantain cultivé dans l'eau.
» racines.	0,0265	0,0324	0,0589	19 août 1876	
Laurier-cerise, feuilles.	0,0404	0,0174	0,0579	30 mai 1876	Laurier-cerise en pleine terre.
» »	0,0342	0,0169	0,0511	19 juin 1876	
» »	0,0409	0,0110	0,0519	7 juillet 1876	Laurier-cerise en pot.
» »	0,0341	0,0072	0,0413	15 juillet 1876	
» »	0,0476	0,0224	0,0700	27 déc. 1876	

Les chiffres de ce tableau paraissent s'accorder avec les résultats cités précédemment pour montrer que dans une même plante le titre saccharimétrique est à son minimum dans les feuilles, et atteint son maximum dans les fleurs, fruits, tiges et racines, c'est-à-dire dans les parties où la fonction chlorophyllienne est nulle ou peu active.

Ces chiffres prouvent aussi que le taux saccharimétrique peut varier dans une même espèce suivant l'âge et d'autres conditions de la partie à laquelle il s'applique. Mais ces variations sont encore plus étendues si l'on passe d'une espèce à une autre. La feuille de laurier-cerise, comparée à la feuille de pois ou de maïs, a été trouvée quatre ou cinq fois plus riche en sucre que les autres ; sa richesse est comparable à celle des organes de dépôt ou de concentration (racines, tiges et fruits) de ces deux espèces.

Cette richesse exceptionnelle de la feuille de laurier-cerise paraît en relation avec un détail d'organisation commun à un certain nombre d'espèces de la même famille : ces feuilles portent de petites glandes basilaires ou pétiolaires dont une des fonctions paraît être dans certains cas de débarrasser la feuille d'un excédant de matière sucrée. On voit souvent ces glandes sécréter une liqueur sucrée sous forme de gouttelettes visqueuses, sirupeuses.

J'ai pu recueillir une certaine quantité de cette matière et en faire l'analyse. Voici sa composition :

Sucre interverti	↘	58,8
Saccharose	↗	37,2
Glycose ou dextrine	↗	4,0 ?
		100,0

Comparativement la matière sucrée extraite du parenchyme des feuilles m'a donné en moyenne :

Sucre interverti	↘	72,6
Saccharose	↗	27,4
		100,0

La sécrétion sucrée serait donc plus riche en saccharose que le sucre normal contenu dans la feuille. Y aurait-il là une action spécifique de la glande?

On doit à M. Boussingault une observation très-intéressante sur un tilleul atteint de miellée (*Agronomie*, t. V, p. 33 et suivantes). Après avoir constaté que la miellée était en majeure partie formée d'un mélange de sucre de canne et de sucre interverti, l'éminent savant a recherché dans quel rapport se trouvaient ces deux substances, dans cette miellée d'abord, et ensuite dans la matière sucrée, extraite des feuilles *saines* : 1° du tilleul atteint de miellée, 2° d'un autre tilleul exempt de cette affection. Voici les rapports du sucre de canne au sucre interverti :

Dans la miellée (moyenne de deux analyses)	1,9
Dans le sucre extrait des feuilles *saines* du tilleul sujet à la miellée	4,1
Dans le sucre extrait des feuilles d'un tilleul non sujet à la miellée	1,8

De plus les feuilles du tilleul sujet à la miellée se sont montrées beaucoup plus riches en sucre que celles du tilleul sain; bien qu'à la date de l'analyse la miellée n'eût pas reparu depuis deux ans, 100 grammes de feuilles fraîches cueillies sur chacun de ces deux arbres contenaient :

	Tilleul sain.	Tilleul malade.	Rapport.
	gr	gr	
Sucre de canne	1,915	3,514	$\frac{4,366}{2,995} = 1,46.$
Sucre interverti	1,080	0,852	
	2,995	4,366	

Il convient aussi de remarquer qu'outre le sucre de canne la miellée contenait 20 pour 100 de dextrine.

Résumé. — Des faits exposés ci-dessus on peut conclure avec une certaine probabilité :

1° Les végétaux supérieurs, en grand nombre sinon tous, contiennent des matières sucrées répandues dans leurs organes. Généralement cette matière sucrée est un mélange de saccharose et de sucre interverti en proportion variable.

2° Dans une même plante, le taux saccharimétrique est généralement le plus faible dans les feuilles. Il s'élève et atteint ordinairement son maximum dans certaines parties : fleurs, fruits, tiges et racines, qui ne possèdent que transitoirement ou à un très-faible degré la fonction chlorophyllienne.

3° Le faible taux saccharimétrique des feuilles ne peut être invoqué comme une preuve contre la production directe du sucre par ces organes. Les observations de M. Boussingault sur les feuilles d'un tilleul atteint de miellée, celles que j'ai faites sur les feuilles de laurier-cerise paraissent bien difficiles à expliquer, si l'on n'admet pas que la feuille possède à un degré quelconque la fonction glycogénique, fonction qu'elle peut du reste partager avec d'autres organes.

4° D'autre part la présence constante de certains sucres dans tous les champignons paraît prouver manifestement l'indépendance de la fonction glycogénique et de la fonction chlorophyllienne. Ces deux fonctions se trouveraient pour ainsi dire juxtaposées dans la feuille verte, sans entretenir entre elles une relation de causalité immédiate.

5° C'est là le point où l'expérience doit intervenir en formulant ainsi le problème :

Rechercher quelles sont les influences qui font varier le taux saccharimétrique des feuilles, en particulier quelle est la nature du rapport qui peut exister entre ces variations et l'exercice de la fonction chlorophyllienne ; et enfin, pour conserver au problème ses limites naturelles que l'expérience ne peut en vain restreindre, rechercher

si la production de quelque autre principe immédiat possède seul ou partage avec le sucre une relation définie avec la fonction chlorophyllienne.

Les personnes familières avec les méthodes et les procédés nécessairement imposés aux recherches de Physiologie expérimentale se rendront facilement compte des difficultés du sujet, et seront sans doute disposées à accueillir avec une certaine indulgence des résultats qui, à défaut d'autre mérite peut-être, auront celui d'avoir été poursuivies avec persévérance, sans parti pris et sans autre guide que l'enchaînement logique des faits eux-mêmes. C'est avec cet espoir que dans dè prochaines Communications j'exposerai les procédés qui m'ont servi et les résultats que j'ai obtenus.

DE L'ACTION DES ACIDES ANHYDRES SUR LES BASES ANHYDRES;

PAR M. J. BÉCHAMP.

Beaucoup de chimistes admettent aujourd'hui que « les acides sont des composés hydrogénés dont l'hydrogène peut être remplacé, en totalité ou en partie, par des métaux, par voie de double décomposition, à l'aide des hydrates métalliques. Leur hydrogène remplaçable prend le nom d'*hydrogène basique* [1] ».

Les bases ont une constitution analogue : « Les bases sont des hydrates de métaux, ou de radicaux composés, susceptibles d'échanger leur métal ou leur radical composé contre l'hydrogène des acides par voie de double décomposition [2] ».

---

[1] *Principes de Chimie fondée sur les théories modernes*, par M. A. Naquet, t. I, p. 58.

[2] *Loco citato.*

D'après cette théorie, les sels ne peuvent se former que par double décomposition, le métal de la base venant remplacer l'hydrogène basique de l'acide. Les sels haloïdes deviennent alors semblables par leur constitution aux sels ordinaires. Voici, d'après cette école, les équations qui rendent compte de la formation d'un sel :

$$AzΘ^3H + KΘH = AzΘ^3K + HΘH,$$
$$HCl + NaΘH = NaCl + HΘH.$$

Lavoisier considère, au contraire, les acides comme formés par l'union d'un principe acidifiant, l'oxygène, avec un principe acidifiable; les bases comme la combinaison de l'oxygène avec le métal. Dans cette théorie, les sels haloïdes, les chlorures par exemple, ne sont pas des sels; elle ne les considère pas comme tels, puisqu'ils ne sont pas formés par deux corps déjà composés : acide et base. Dans la théorie de Lavoisier, les équations qui rendent compte des phénomènes sont nécessairement distinctes :

$$SO^3 + BaO = SO^3BaO,$$
$$HCl + BaO = BaCl + HO.$$

La première de ces théories ne considère pas les acides anhydres comme de véritables acides capables de s'unir aux bases également anhydres; elle leur a même donné le nom d'*anhydrides*, qui ne rappelle plus rien de leur fonction acide et qui est même destiné à effacer jusqu'à la notion de leur fonction.

Je vais démontrer par une série d'expériences que les acides anhydres et les bases anhydres s'unissent directement, quelle que soit leur nature, pour donner des sels, constitués comme ceux que l'on obtiendrait par l'action d'un acide hydraté sur une base hydratée.

Je dois d'abord citer quelques exemples d'unions directes connus depuis longtemps.

M. Bussy, après avoir découvert l'acide sulfurique anhydre, songea à le combiner directement à une base anhydre. En faisant passer un équivalent d'acide sulfurique anhydre en vapeur sur un équivalent de baryte anhydre, il constata un dégagement très-vif de chaleur et la combinaison obtenue représenta en poids la quantité de sulfate de baryte qui devait se former. La combinaison a la composition du sulfate de baryte naturel ([1]).

Il n'existe qu'un seul moyen de se procurer le sulfate d'éthyle : c'est celui qu'a employé M. Wetherill ([2]). Il fait arriver l'acide sulfurique anhydre en vapeur dans l'éther anhydre. La réaction est si vive qu'il faut refroidir le mélange; on obtient SO^3, C^4H^5O. Le sulfate de méthyle s'obtient d'une façon identique, en faisant arriver au contact les vapeurs d'acide sulfurique anhydre et de gaz méthylique ([3]).

Ces exemples suffisent en somme pour infirmer la généralité des définitions citées plus haut, relatives à la constitution des acides et des bases et à la formation nécessaire des sels par double composition. J'ai ajouté d'autres faits à ceux-ci, qui rendront la démonstration beaucoup plus générale. Je les ai classés, avec ceux qui sont déjà connus, ainsi qu'il suit :

1° Action des acides minéraux anhydres sur les bases minérales anhydres;

2° Action des acides organiques anhydres sur les bases minérales anhydres;

3° Action des acides minéraux anhydres sur les oxydes des radicaux organiques anhydres;

4° Action des acides organiques anhydres sur les oxydes des radicaux organiques anhydres.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVI, p. 41.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. LXVI, p. 117.

([3]) MM. Dumas et Peligot, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LVIII, p. 32.

I. — Action des acides minéraux anhydres sur les bases minérales anhydres.

J'ai déjà cité la combinaison de l'acide sulfurique anhydre avec la baryte anhydre.

Cette expérience peut se répéter avec d'autres acides et d'autres bases, et l'on peut produire le borate de chaux par ce moyen. Si l'on ajoute à un équivalent d'acide borique anhydre, en fusion tranquille, un équivalent de chaux récemment calcinée, exempte d'eau et de carbonate, on voit la température s'élever considérablement; la chaux devient incandescente au contact de l'acide et entre en dissolution. Après le refroidissement, on obtient une masse limpide et incolore, capable de rayer le verre. Si la quantité de chaux ajoutée est plus grande, on obtient une masse opaque, cristalline, ressemblant assez bien au gypse fibreux.

II. — Action des acides organiques anhydres avec les bases minérales anhydres.

La première expérience tentée a eu pour but d'unir l'acide acétique anhydre avec la baryte anhydre.

L'acide employé bouillait exactement à 137 degrés et ne contenait plus une trace de chlore. La baryte avait été calcinée au rouge. On en a employé 2 grammes.

La baryte rapidement pulvérisée est introduite dans une fiole et additionnée d'un excès d'acide acétique anhydre. Le vase est hermétiquement fermé et chauffé à 100 degrés. La masse se boursoufle. Elle est ensuite abandonnée à elle-même, à froid, pendant vingt-quatre heures. Après ce temps, tout est solidifié. Le ballon est ouvert et placé dans un bain d'huile chauffé à 140 degrés pour chasser l'excès d'acide. Après refroidissement, la masse est reprise par l'eau; tout entre en solution. On évapore et

l'on dessèche. On obtient ainsi $3^{gr},68$ d'acétate de baryte, quantité presque théorique.

Cette expérience prouve certainement que l'eau n'intervient pas dans la formation de ce sel; mais, on peut objecter qu'il se produit dans cette circonstance, à la suite d'une action secondaire. La baryte anhydre contient, en effet, toujours une certaine quantité de bioxyde de baryum, et dans ce cas il n'y aurait pas simple addition. La première action serait la décomposition du bioxyde de baryum, ensuite seulement la combinaison de la base naissante avec l'acide anhydre.

Pour éloigner cette objection, j'ai répété cette expérience avec des oxydes métalliques ne donnant pas de bioxydes par la calcination ou une élévation de température quelconque.

Action de l'acide acétique anhydre sur la chaux anhydre.

On prépare de la chaux anhydre en calcinant au rouge du carbonate de chaux pur. L'acide acétique anhydre employé est le même que dans les expériences précédentes; il ne contient plus trace d'acide chlorhydrique.

On introduit dans un long tube en verre vert $5^{gr},5$ de chaux vive et environ 10 grammes d'acide acétique anhydre. Un thermomètre plonge dans le mélange; on scelle ensuite le tube à la lampe.

A la température ordinaire et à 100 degrés rien ne se manifeste. Le tube est alors chauffé dans un bain de paraffine à 139 degrés. On voit à ce moment le thermomètre intérieur indiquer 140 degrés. La flamme étant diminuée, on remarque que :

La température du bain étant de	137°,	la température intérieure du tube est de	140°.
Id.	135,	id.	141.
Id.	134,	id.	141.
Id.	133,	id.	141.

La température du bain est maintenue à 133 degrés pendant deux heures; la température intérieure du tube reste stationnaire à 141 degrés pendant vingt minutes environ.

Cette élévation de température montre déjà qu'une réaction se produit. On remarque, en outre, que la chaux augmente considérablement de volume. On croirait assister à la formation de la chaux éteinte : la chaux s'éteint dans l'acide acétique anhydre.

Après deux heures de chauffe, on laisse refroidir et l'on ouvre le tube; rien ne se dégage. La masse, de liquide qu'elle était, est devenue solide et dure. Elle est détachée du tube et lavée rapidement à l'éther anhydre pour enlever l'excès d'acide non combiné. L'éther évaporé, on pèse le produit : 10 grammes. Le produit est repris par l'eau; un peu de matière ne se dissout pas. On filtre, et par évaporation la solution cristallise avec les caractères de l'acétate de chaux. La matière non dissoute est un peu de chaux non attaquée. Il faut, en effet, un temps de chauffe plus long pour arriver à une combinaison totale.

La masse cristalline redissoute dans l'eau est traitée par le carbonate de soude. Le liquide filtré, pour séparer le carbonate de chaux formé, est évaporé et donne les cristaux d'acétate de soude; ceux-ci, traités par l'acide sulfurique, dégagent l'acide acétique avec son odeur caractéristique.

L'expérience a été répétée une seconde fois. On chauffe à 137 degrés, pendant six heures, dans des tubes scellés, un mélange fait dans les proportions suivantes :

Premier tube.

	gr
Chaux anhydre	5,7
Acide acétique anhydre	11,0

Deuxième tube.

	gr
Chaux anhydre	2,5
Acide acétique anhydre	grand excès.

Les masses augmentent considérablement de volume; celle du second tube a quintuplé. Les tubes sont ouverts et les produits lavés rapidement à l'éther sur un filtre pour les débarrasser de l'acide non combiné.

Examen du premier tube. — Le filtre est placé dans une étuve à 100 degrés pour chasser l'éther. Le produit repris par l'eau est filtré. On sépare ainsi 3 grammes de chaux non combinée. L'évaporation du liquide fournit l'acétate de chaux cristallisé.

Examen du deuxième tube. — Le filtre est mis à l'étuve comme plus haut, puis dans le vide. On dose à l'état de sulfate la chaux contenue dans $0^{gr},5$ du produit. On a affaire à de l'acétate de chaux presque pur, car $0^{gr},5$ du produit fournissent $0^{gr},425$ de sulfate de chaux au lieu de $0^{gr},43$, nombre théorique.

On voit, d'après ces expériences, qu'un excès d'acide favorise beaucoup la réaction, mais qu'elle ne s'en produit pas moins quand la base et l'acide anhydres sont mélangés en quantité théorique.

Dans toutes les expériences que je viens de rapporter et dans celles qui suivent, j'ai opéré avec certaines précautions qu'il est nécessaire de décrire avec détails.

Les acides organiques anhydres employés étaient préparés en faisant réagir le chlorure du radical de l'acide sur le sel de soude. Le produit obtenu était distillé sur le sel de soude pour se débarrasser du chlorure non décomposé. J'ai ainsi distillé l'acide anhydre un nombre de fois suffisant pour ne pouvoir plus y déceler une trace de chlore. La masse totale de l'acide anhydre passait à son point d'ébullition exact.

J'avais toujours le soin de préparer environ 150 grammes de l'acide anhydre (1), quoique je n'en employasse que

---

(1) Il m'était possible de préparer de grandes quantités des acides bu-

10 grammes dans mes expériences. En voici la raison : on pouvait toujours avoir à craindre que l'acide anhydre employé n'entraînât une trace d'eau et que cette trace d'acide hydraté ne fût la cause déterminante de la combinaison. La petite quantité d'eau mise en liberté au moment de la réaction de la trace d'acide hydraté sur la base se combinerait à une nouvelle portion d'acide anhydre qui réagirait à son tour; ainsi, de proche en proehe, la combinaison totale s'effectuerait, selon la théorie des petites quantités de Millon ([1]). C'est pour écarter cette cause d'erreur que j'avais toujours le soin de préparer une grande quantité de l'acide anhydre. Je le rectifiais au moment de l'employer, quoique le point d'ébullition fût exact, et je ne le recevais dans le tube où devait se faire l'expérience que quand 130 grammes environ du produit avaient distillé. J'étais certain de cette façon d'éliminer la faible quantité d'acide hydraté, s'il en existait.

Le tube dans lequel je recueillais le produit était préalablement chauffé à 100 degrés dans une étuve à eau et dépourvu, par conséquent, de l'eau hygrométrique condensée sur le verre.

Enfin j'ai cherché à me rendre compte de l'influence que pouvait avoir une trace d'eau sur la combinaison d'un acide anhydre avec une base anhydre. A cet effet, j'ai fait les deux expériences suivantes :

Dans un premier tube, j'ai mis en présence, avec toutes les précautions indiquées plus haut, $2^{gr},5$ de chaux anhydre et pure et 8 grammes d'acide acétique anhydre; dans un second tube, j'ai introduit le même mélange et de plus une trace d'eau, en touchant la paroi intérieure avec une ba-

---

tyrique et caproïque anhydres. J'ai à ma disposition 2 kilogrammes environ de chacun de ces acides, très-purs, qui proviennent des études de M. A. Béchamp sur les fermentations.

([1]) *Chimie médicale*, t. II, p. 320.

guette de verre humide. Un thermomètre, placé dans chacun des tubes, plonge dans le mélange de chaux] et d'acide. On scelle à la lampe et l'on chauffe pendant cinq heures à 137 degrés. Pendant une heure environ la température s'élève également dans l'intérieur des tubes au-dessus de la température du bain, et j'ai pu constater, dans les deux cas, jusqu'à un excédant de 7 degrés sur la température du bain. Les masses augmentent considérablement de volume, et à un moment donné tout devient solide. J'observais vers la fin de l'expérience que le mercure était monté au sommet du thermomètre et remplissait l'ampoule. J'ai craint que la compression de la cuvette du thermomètre, produite par l'augmentation de volume, n'en amenât la rupture, ce qui en effet eut lieu.

J'ai répété alors l'expérience une seconde fois, mais en tâchant de remuer incessamment la masse et d'empêcher ainsi la rupture des thermomètres. Les tubes n'étaient plus scellés à la lampe, mais fermés par un bouchon de liége, percé d'un trou qui laissait passer un bout de tube d'un diamètre un peu supérieur à celui du thermomètre. Le thermomètre introduit par ce tube plongeait ainsi dans la masse en réaction, et l'on pouvait constamment remuer cette masse avec le thermomètre lui-même. Pour intercepter toute communication de l'intérieur du tube avec l'air, et éviter ainsi l'hydratation de l'acide anhydre, le petit tube dans lequel passe le thermomètre est relié à celui-ci par un caoutchouc serrant fortement et lié sur le tube et le thermomètre. Les bouchons munis de leurs tubes ont été chauffés à 120 degrés un temps suffisant, jusqu'à ce qu'ils ne perdissent plus de poids; les caoutchoucs avaient été placés dans le vide sec pendant cinq heures, et les thermomètres avaient été chauffés, durant le même temps, dans une étuve à 100 degrés. J'étais ainsi certain, grâce à des précautions, de ne pas introduire d'eau dans les mélanges.

Les appareils étant prêts, j'ai mis en présence dans

chacun des tubes, avec toutes les précautions déjà indiquées, 2gr,5 d'oxyde de calcium pur et 8 grammes d'acide acétique anhydre. J'ai ajouté de plus dans l'un des tubes une trace d'eau. Les deux tubes étaient chauffés simultanément dans un tube de paraffine porté à 135 degrés. La température intérieure des tubes se maintint à 140 degrés pendant une heure environ. On continua à chauffer ainsi pendant cinq heures. Les masses augmentent peu à peu de volume et d'une façon absolument égale ; un moment arrive où l'on ne peut plus remuer les mélanges dans les tubes : tout est devenu solide et dur. Tout restant stationnaire, on met fin à l'expérience. Les appareils étant ouverts, on est obligé de briser les tubes pour retirer la matière : elle est très-dure et adhérente. Les produits sont rapidement broyés dans l'éther anhydre et lavés avec ce liquide pour enlever tout l'excès d'acide acétique anhydre. Il est bon de noter que, pour opérer très-vite et éviter ainsi l'action de l'humidité atmosphérique, on perd un peu du produit. Le lavage étant achevé et les filtres séchés à 100 degrés, on trouve :

Produit obtenu par 8 grammes d'acide acétique anhydre et 2gr,5 de chaux	6gr,8
Produit obtenu par 8 grammes d'acide acétique anhydre, 2gr,5 de chaux et une trace d'eau	6gr,75

La quantité théorique que l'on devrait obtenir est 7gr,05. La perte est facilement expliquée par les remarques que j'ai faites plus haut.

Les produits obtenus sont presque intégralement solubles dans l'eau, et les solutions évaporées cristallisent comme l'acétate de chaux formé par l'action de l'acide hydraté sur la base hydratée.

Action de l'acide butyrique anhydre sur la chaux anhydre.

L'acide butyrique anhydre employé bout à 190 degrés. Il est exempt d'acide chlorhydrique.

On introduit dans un tube 2 grammes de chaux anhydre et 10 grammes d'acide, c'est-à-dire un grand excès, et l'on scelle le tube à la lampe. Il est ensuite chauffé à 120 degrés pendant quatre heures. Au bout de ce temps la chaux a décuplé de volume, elle est crevassée. Le tube est ensuite ouvert et le composé lavé rapidement à l'éther anhydre. On ne cherche pas à détacher avec soin des parois du tube les parties fortement adhérentes, pour n'avoir pas à redouter l'hydratation de l'acide par l'humidité de l'air. Le filtre est séché à l'étuve et le produit pèse $7^{gr},2$. La quantité de butyrate de chaux théorique que l'on devrait obtenir est $7^{gr},6$. La perte est expliquée par la quantité de matière restée adhérente au tube. Le produit repris par l'eau est totalement soluble.

Cette expérience, répétée une seconde fois, donne des résultats identiques.

Après avoir isolé l'acide hydraté du butyrate de chaux provenant des deux expériences, on constate qu'il bout à 160 degrés. Le composé obtenu était donc bien du butyrate de chaux.

Action de l'acide caproïque anhydre sur la chaux anhydre.

On introduit dans un tube 1 gramme de chaux vive et un grand excès d'acide. Le tube est ensuite scellé à la lampe et chauffé pendant soixante heures à 120 degrés.

Dès la vingtième heure de chauffe le liquide s'épaissit beaucoup, et l'on note un fait curieux : la chaux entre peu

à peu en dissolution, et à la fin de l'expérience la masse est devenue parfaitement limpide, mais très-épaisse : elle coule comme un sirop très-concentré. On distille dans le vide sec pour séparer l'excès d'acide. La masse solide obtenue est rapidement broyée avec de l'éther anhydre et lavée jusqu'à ce que l'éther ne laisse plus de résidu par évaporation. Le produit obtenu est blanc et pulvérulent. On le sèche à 100 degrés et l'on obtient $4^{gr},6$. La quantité théorique de caproate de chaux que l'on devrait obtenir est $4^{gr},82$. Comme dans les autres expériences, il y a eu des pertes nécessaires : la cornue n'a pas été entièrement débarrassée du produit adhérent pour opérer rapidement et éviter ainsi l'action de l'humidité de l'eau.

Le produit traité par un acide en présence de l'eau laisse surnager des gouttes huileuses.

Mais la baryte et la chaux, c'est-à-dire les bases énergiques, ne sont pas les seules capables de s'unir ainsi aux acides anhydres. J'ai tenté aussi d'unir directement des oxydes, tels que l'oxyde de plomb de mercure. On avait toujours à craindre, en employant les oxydes de baryum, de calcium, qu'une partie de l'hydrate ou du carbonate calciné n'eût résisté à la chaleur, qu'elles qu'aient été les précautions prises. Dans le cas des oxydes de plomb, de mercure, on n'avait rien à craindre de semblable ; étant anhydres eux-mêmes, on pouvait facilement les débarrasser de l'eau hygrométrique.

Action de l'acide acétique anhydre sur l'oxyde de plomb anhydre.

L'acide acétique anhydre employé est le même que dans les précédentes expériences. L'oxyde de plomb, desséché à 140 degrés, est placé pendant douze heures dans le vide sec.

10 grammes d'oxyde de plomb sont introduits dans un

tube avec 10 grammes d'acide acétique anhydre ; le tube est ensuite scellé à la lampe. A peine l'acide est-il au contact de l'oxyde que celui-ci se prend en masse : on ne peut le détacher du tube que par une violente agitation. On chauffe le mélange pendant soixante heures à 140 degrés. Après une heure de chauffe, la partie de l'oxyde au contact de l'excès d'acide est devenue blanche et s'est gonflée ; par l'agitation on la détache. Le même phénomène se produit ainsi de proche en proche. Toute la masse est blanche et détachée des parois du tube. Celui-ci est ouvert et la masse est lavée à l'éther anhydre pour enlever l'excès d'acide. Le résidu est repris par l'eau, la majeure partie entre en solution : il ne reste qu'une petite quantité d'oxyde de plomb non attaqué. La solution, filtrée et évaporée, cristallise de la même manière que l'acétate neutre de plomb ordinaire. On obtient ainsi 15^{gr},8 de sel cristallisé. La quantité théorique est 16^{gr},9. L'erreur est facilement expliquée par les pertes et la petite quantité d'oxyde de plomb non attaqué.

Action de l'acide acétique anhydre sur l'oxyde de mercure.

On introduit dans un tube 10 grammes d'acide acétique anhydre et 10 grammes d'oxyde rouge de mercure séché à 120 degrés et dans le vide sec. Le tube est ensuite scellé à la lampe et chauffé pendant quarante heures dans un bain saturé de chlorure de sodium. La masse augmente de volume et à la fin de l'opération elle est blanche et nacrée. A ce moment le tube est ouvert, la masse rapidement détachée est lavée à l'éther anhydre.

Le résidu sec pèse 14^{gr},2, la quantité théorique est 14^{gr},76. Pour démontrer que l'on a bien de l'acétate de mercure, on dose ce métal dans 1 gramme de produit. On en trouve 0^{gr},66 ; le poids théorique est 0^{gr},67.

11gr,5 de l'acétate de mercure obtenu sont décomposés par un poids équivalent de carbonate de soude. On sépare l'oxyde de mercure et, par évaporation, l'acétate de soude cristallise.

Dans cette expérience il faut agir avec prudence. On ne doit pas chauffer le mélange d'acide acétique anhydre et d'oxyde de mercure à 120 degrés. Dans une première expérience cela avait été fait, et au bout d'une heure de chauffe à cette température, la masse était devenue complétement noire. Le tube, ouvert avec toutes les précautions voulues, explosionne et est brisé. Je me réserve de répéter cette expérience.

III. — Action des acides minéraux anhydres sur les oxydes de radicaux organiques anhydres.

Plusieurs exemples de combinaisons de ce genre sont déjà connus. J'ai déjà cité en commençant la formation des sulfates d'éthyle et de méthyle par l'action de l'acide sulfurique anhydre sur les oxydes de ces radicaux organiques anhydres.

IV. — Action des acides anhydres sur les oxydes des radicaux organiques anhydres.

La combinaison des acides organiques anhydres avec les oxydes des radicaux organiques anhydres est plus difficile à réaliser que les autres combinaisons déjà citées. Tandis que dans les autres expériences la combinaison s'effectue avec assez de rapidité, il faut au contraire un temps de chauffe très-long pour réaliser celles du quatrième groupe.

M. Wurtz cite un cas remarquable de combinaison de ce genre. L'acide acétique anhydre se combine directement avec l'oxyde d'éthylène pour former l'acétate éthylénique et des acétates polyéthyléniques.

J'ai tenté la combinaison directe des acides acétique et butyrique anhydres avec l'oxyde d'éthyle anhydre.

10 grammes des acides sont mélangés avec une quantité égale d'éther anhydre, introduits dans des tubes en verre vert et scellés ensuite à la lampe. Ces tubes sont chauffés à 100 degrés pendant cent-cinquante heures. Au bout de ce temps, on met fin aux expériences.

1° *Acide acétique anhydre et éther anhydre.* — On n'a pu isoler qu'une petite quantité d'un liquide, d'une odeur agréable, ne rappelant en rien l'odeur irritante et piquante de l'acide acétique anhydre, et moins dense que l'eau. Les gouttelettes obtenues, traitées par la potasse en solution aqueuse, résistent pendant quelques heures, tandis que des gouttelettes d'acide acétique anhydre se dissolvent rapidement dans ce cas.

2° *Acide butyrique anhydre et éther anhydre.* — Le produit est introduit dans une cornue et chauffé à 90 degrés pour le débarrasser de la totalité de l'éther non combiné. On élève ensuite la température et l'on recueille les produits passant jusqu'à 130 degrés. Ce produit est rectifié à son tour par distillations fractionnées. On obtient ainsi environ 4 centimètres cubes d'un liquide bouillant entre 119 et 121 degrés, point d'ébullition du butyrate d'éthyle. Ce liquide est moins dense que l'eau, résiste plusieurs heures à l'action de la potasse caustique en solution aqueuse, et est doué de l'odeur agréable et caractéristique de l'éther butyrique.

Ces expériences démontrent d'une façon générale que les sels peuvent s'obtenir, quelle que soit la nature de l'acide ou de la base, par union directe, par simple addition. Il est des exemples remarquables où ces combinaisons se forment par simple addition, même au sein de l'eau. L'acide chromique, toujours anhydre, même au sein de ce liquide, ne s'unit-il pas non-seulement à la potasse, mais au

chlorate de potassium, qui est anhydre lui-même? Cet exemple n'est pas unique, il en existe d'autres que je citerai plus loin.

En donnant à la théorie de Lavoisier toute sa généralité, nous trouverons des cas non moins remarquables.

Lavoisier ne connaissait que les acides et les bases oxygénées; on connaît aujourd'hui des acides et des bases sulfurées, etc. En généralisant donc, on doit dire qu'un acide est formé par l'union de l'oxygène ou d'un métalloïde de même fonction avec un radical simple ou composé; une base a une constitution analogue : elle est formée par l'union de l'oxygène ou d'un métalloïde de même fonction avec un radical métallique simple ou composé.

Cela posé, si l'on considère l'aluminate de potasse comme un sel, ne doit-on pas donner le même nom à la combinaison d'un chlorure d'aluminium avec le chlorure de potassium Al^2Cl^3, KCl? Cette combinaison s'obtient aussi par union directe des deux corps anhydres. Les combinaisons de ce genre sont nombreuses; je citerai, en terminant, les combinaisons du chlorure et de l'iodure de mercure avec le chlorure et l'iodure de potassium $HgCl KCl$, $HgI KI$. Tous les composants de ces combinaisons sont anhydres et ne peuvent s'unir à l'eau; on obtient cependant leur union au sein de ce liquide par simple addition; on peut même obtenir, dans ces conditions, des combinaisons ayant la forme de sels acides $KCl\,2HgCl$, $HCl\,4HgCl$.

L'ALIZARINE NITRÉE;

PAR M. A. ROSENSTIEHL.

Ce travail a été entrepris dans le but d'étudier une réaction intéressante observée par M. Strobel et qui a été

communiquée à la Société industrielle de Mulhouse, le 27 septembre 1875.

Si l'on plonge dans un flacon rempli de vapeurs nitreuses du tissu teint ou imprimé en rouge de garance ou d'alizarine artificielle, la couleur de l'étoffe vire à l'orangé. Cet orangé, contrairement à ce que l'on était en droit d'attendre, ne se dégrade pas par les lavages et les passages en bains de savon : il n'en devient que plus vif.

Le rouge d'Andrinople subit la même modification : la couleur résultante est tout aussi solide que celle dont elle dérive, d'une nuance et d'une vivacité qui ne sont représentées dans la palette des toiles peintes que par les chromates de plomb.

Le sujet présentant un grand intérêt pour l'industrie de Mulhouse, je fus chargé d'étudier ce phénomène. Le résultat de mes expériences a été publié le 27 octobre 1875 et le 29 mars 1876 (*Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XLVI, p. 159, 243, 247).

Elles ont établi que la matière colorante orangée est un dérivé mononitré de l'alizarine.

Les propriétés remarquables de cette substance avaient attiré sur elle l'attention des fabricants d'alizarine artificielle, de telle manière qu'à peine j'en eus fait connaître la composition et le mode de préparation qui m'avait le mieux réussi, elle fut mise en vente par la fabrique d'alizarine de Ludwigshafen.

M. Caro avait, en effet, étudié de son côté la nouvelle matière et avait réussi à la préparer industriellement. Quelques mois après la publication de mes expériences, j'appris que M. Perkin avait obtenu avant moi (3 juin 1875, *Journal of the chemical Society*) de l'alizarine nitrée, par l'action de l'acide nitrique fumant, sur le dérivé diacétylé de l'alizarine. Je me suis empressé aussitôt de reconnaître la priorité de M. Perkin (*Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 73; 3 juillet 1876).

Cependant, quand parut le Mémoire détaillé [1], accompagné d'échantillons imprimés et teints avec la nitralizarine, je pus aisément me convaincre que le corps préparé par M. Perkin et celui obtenu par moi n'étaient nullement identiques. On était là en présence d'un cas d'isomérie qui devait être examiné. J'allais commencer ce travail de comparaison, lorsque je fus averti que M. Caro avait poursuivi ses études et avait réussi à définir nettement trois nitralizarines isomères. Par délicatesse toutefois, il avait renoncé à son beau travail (dont il voulut bien me donner connaissance), afin de me laisser le temps d'achever le mien.

J'étais trop heureux de connaître les remarquables relations observées par mon savant confrère, pour accepter de sa part un sacrifice qui n'était nullement dans l'intérêt de la Science.

J'ai aussitôt cessé de poursuivre ce sujet, dont je ne m'étais d'ailleurs occupé que pour trouver l'explication de la réaction de M. Strobel, et ce but avait été attteint.

Dans ce qui va suivre, on ne trouvera donc pas une monographie de la nitralizarine, mais uniquement les principaux traits qui la caractérisent, étudiés au point de vue spécial auquel j'ai dû me placer; je fais précéder cet exposé du résumé historique des observations analogues à celle de M. Strobel, et dont l'une notamment avait reçu une application industrielle.

La plus ancienne observation dont j'aie trouvé la trace remonte à l'année 1828; elle est relatée dans un travail de M. Kuhlmann (alors professeur de Chimie à Lille) sur les matières colorantes de la garance (*Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. I, p. 174). Il y est dit : « En faisant agir sur du coton teint en rouge d'Andrinople de l'acide nitrique un peu affaibli, j'ai obtenu une cou-

---

[1] *Journal of the chem. Society*, t. II, p. 579; décembre 1876.

leur aurore très-belle et très-solide. » Une observation semblable a été faite par M. O'Neill (*Dictionary of calico-printing and dyeing*, p. 161; 1862). Pensant que le sel d'étain employé pour l'avivage des rouges garancés devait en partie son activité à l'acide nitreux qui y était contenu, il expérimenta l'effet de la vapeur nitreuse mêlée d'air sur le rouge et le rose garancés et préalablement humectés. L'action de ce gaz fut prompte et énergique, et toute l'étoffe prit une couleur tirant sur l'orangé; dans le bain de savon, cette couleur devint d'un beau rose, si l'action avait été de courte durée; mais si le gaz avait été en contact prolongé, le bain de savon, au lieu de ramener le rose, développait une couleur canelle, *cinnamon shade,* qui parut aussi solide que les autres couleurs garancées et résistait à l'eau de savon, aux acides et au chlorure de chaux. M. O'Neill conclut de cette expérience, que la vapeur nitreuse est capable de produire les mêmes effets que le sel d'étain employé pour l'avivage et connu sous le nom de *nitro-muriate d'étain.*

De même que la précédente, cette observation n'a donné lieu à aucune application et est restée isolée. Il n'en eût peut-être pas été ainsi si, au lieu d'obtenir une couleur aurore ou canelle, les observateurs que je viens de citer avaient vu se former la belle couleur orangée qui a attiré l'attention sur l'expérience de M. Strobel. La différence des résultats observés ne tient qu'à un détail; c'est que ce dernier s'était servi d'étoffe *sèche,* tandis que M. Kuhlmann avait employé de l'*acide nitrique un peu affaibli,* c'est-à-dire qu'il avait opéré en présence d'eau, ce qui est une condition défavorable que l'on retrouve dans l'expérience de M. O'Neill, qui, agissant avec la vapeur nitreuse, avait préalablement *humecté* le tissu rouge.

Il se peut que les deux citations que je viens de faire ne soient pas les seules observations qui aient été publiées, mais elles sont les seules dont j'aie eu connaissance.

Le rouge garancé, l'acide nitrique et la vapeur nitreuse sont, du reste, des corps si fréquemment maniés dans un grand nombre de laboratoires, qu'il est naturel que leur action réciproque ait pu être constatée par plus d'un observateur.

Le fait suivant, que je dois citer, vient à l'appui de ce que je viens de dire.

Après la publication de l'expérience de M. Strobel, la Société industrielle de Mulhouse reçut une lettre de M. Steiner, de Ribeauville, dont les étoffes d'ameublement riches, imprimées sur rouge d'Andrinople, jouissent d'une réputation méritée.

En voici un extrait :

« Ayant à réaliser dans un dessin, dont le fond se composait de trois tons de rouge d'Andrinople, une couleur *chair*, j'essayai, pour utiliser les ressources que j'avais sous la main, de la produire par un virage du rose au moyen de l'acide nitrique ou de ses dérivés. A cet effet, j'imprimai sur le rose et le deuxième rouge un mélange composé de nitrate de plomb et d'acide tartrique, et séchai rapidement à une température de 60 degrés C.; après le lavage, mon rose se trouvait transformé en une belle couleur chair, et le deuxième rouge en orangé. Ces teintes ne changèrent pas par le passage en cuve décolorante, ni par le passage en chromate neutre. »

La lettre de M. Steiner était accompagnée d'échantillons d'étoffes d'ameublement, réalisant la transformation mentionnée ci-dessus ; ils fournissent (par la date de leur mise en vente) une preuve authentique de l'application industrielle, faite par cet habile fabricant, de l'action des composés nitreux sur le rouge d'Andrinople. J'ajouterai que le procédé de M. Steiner, ayant été tenu secret, n'a pas eu d'influence sur la découverte de l'orangé d'alizarine, et laisse à l'observation de M. Strobel tout son intérêt.

1. Dans un précédent travail, j'ai prouvé que le rouge

de garance n'est pas formé par l'*alizarine seule*, ainsi qu'on l'avait enseigné (car cette dernière, à l'état de pureté, est incapable de produire du rouge, fait déjà entrevu par Kuhlmann), mais par le mélange de cette matière colorante avec la *purpurine*. D'un autre côté, les rouges à l'alizarine artificielle sont, on le sait, dus à l'*alizarine* et à l'*anthrapurpurine*.

Il y avait donc en premier lieu à constater à quel corps revient le rôle principal dans la production de la couleur orangée.

Dans un flacon à large col, rempli de gaz rutilant (produit par l'amidon et l'acide nitrique), j'ai suspendu des morceaux d'étoffe imprimés ou teints avec les corps suivants : alizarine, pseudopurpurine, purpurine, anthrapurpurine; au bout de cinq minutes l'action chimique a été complète : le rouge d'alizarine était transformé en un bel orangé intense, tandis que les étoffes teintes avec la pseudopurpurine, la purpurine et son isomère artificielle, étaient presque complétement décolorées; il ne restait qu'une faible trace de couleur fauve.

On peut conclure de ces faits que l'alizarine pure est la vraie génératrice de la couleur orangée. Avec les étoffes rouges du commerce on obtient toujours une couleur moins intense, c'est-à-dire d'autant plus faible qu'elle est moins riche en alizarine.

2. Ayant essayé de retirer la matière colorante du tissu sur lequel elle s'était formée, j'ai rencontré une résistance remarquable; cette couleur, qui est une laque aluminique, est si difficilement attaquée par les acides, que la fibre se désagrége en grande partie avant que la matière colorante soit mise en liberté; je n'ai obtenu, par ce moyen, qu'une petite quantité d'une substance jouissant de la propriété de teindre les mordants d'alumine en orangé.

3. L'acide nitreux ayant été mis en présence d'alizarine dissoute ou suspendue dans divers liquides, tels que l'eau,

l'acide acétique, l'alcool, l'acide sulfurique, j'ai observé la formation de matières qui, tout en étant colorées en jaune, sont dénuées de tout pouvoir tinctorial. Ce résultat concorde avec celui de M. Vienhaus, qui a constaté la réduction de l'alizarine en anthraquinone par l'action de l'acide azoteux, dans des conditions qui s'éloignent peu de celles que je viens d'indiquer (*Berichte der deuts. chem. Gesellschaft*, t. VIII, p. 774, correspondance de Zurich).

4. L'acide nitrique fumant, employé soit seul, soit en présence d'acide sulfurique, donne un résultat peu satisfaisant; les meilleurs rendements ont été obtenus quand je me suis placé dans les conditions où la matière colorante se forme sur le tissu. J'ai réussi ainsi à me procurer abondamment la substance qui fait l'objet de ce travail.

Dans de grands flacons de verre, je verse l'alizarine en pâte du commerce (j'ai employé la marque n° 1 de Meister, Lucius et Cie, à Hocchst-sur-le-Mein). J'agite de manière à en bien couvrir les parois, je fais égoutter et sécher. Le verre est ainsi garni d'une mince couche d'alizarine très-divisée. Je remplis alors les flacons de vapeurs rouges, je bouche, et en peu de minutes le changement de couleur de l'alizarine et la décoloration du gaz indiquent que l'action chimique a eu lieu. Je détache le contenu du flacon avec de l'eau qui enlève les acides (dont une partie est cristallisable) et qui laisse un mélange de deux matières colorantes, dont l'une teint en rouge, l'autre en orangé, les mordants d'alumine.

La première est de l'alizarine non modifiée, que l'on peut en séparer par plusieurs méthodes. Je me suis servi avec avantage de la soude caustique, qui, employée en excès, dissout l'alizarine et n'agit que fort peu sur la matière colorante orangée, dont la combinaison alcaline est insoluble dans un excès de réactif.

Le sel de soude, après quelques cristallisations dans l'eau, est décomposé par un acide. La matière colorante remise

en liberté est purifiée par une série de cristallisations dans le chloroforme, jusqu'au moment où le liquide mère et les cristaux donnnent le même résultat en teinture. Le produit séché dans le vide à 100 degrés a fourni, à l'analyse, les nombres suivants :

	Expérience.			Calcul.
	I.	II.	III.	$(C^{14}H^{7}AzO^{2})O^{4}$.
C..........	»	58,87	»	58,94
H..........	2,51	2,56	»	2,45
Az..........	»	»	4,87 (1)	4,91

Ces nombres correspondent à la composition de l'alizarine mononitrée $C^{14}H^{7}(AzO^{2})O^{4}$.

On peut admettre que, lors de la formation de la nitralizarine, l'hyponitride se substitue à l'hydrogène par double décomposition à la manière d'un corps simple :

$$C^{14}H^{7}(H)O^{4} + 2AzO^{2} = AzO^{2}H + C^{14}H^{7}(AzO^{2})O^{4}.$$

L'acide azoteux formé paraît se condenser dans la matière solide, car celle-ci, retirée des flacons, fait effervescence lente avec l'eau que l'on emploie pour laver le produit brut ; le gaz qui se dégage est du bioxyde d'azote, provenant de la décomposition de cet acide.

5. La nitralizarine, cristallisée dans le chloroforme, qui paraît être son véritable dissolvant, se présente sous forme de paillettes orangées à reflets verts ; elle est un peu soluble dans l'eau, qu'elle colore, soluble dans les différents dissolvants neutres et dans les acides acétique et sulfurique.

Elle fond vers 230 degrés et se sublime à une température plus élevée en se détruisant en grande partie ; il se forme en même temps des paillettes jaunes à reflets verts

(1) Le dosage de l'azote a été fait par M. Goppelsrœder, directeur de l'École de Chimie de Mulhouse. Qu'il me soit permis de le remercier de l'aimable empressement qu'il a mis à me prêter son concours.

et des aiguilles rouges; ces dernières teignent comme l'alizarine. Sa dissolution dans les alcalis est violet rouge, celle de l'alizarine étant bleu violet; mais, malgré cette différence de couleur, les spectres des deux corps sont très-ressemblants.

Pour les deux, le rouge et le violet sont intacts; la partie moyenne seule du spectre est assombrie et présente deux bandes sombres dans le voisinage de D.

Dans le spectre de la nitralizarine, ces deux bandes sont situées un peu plus vers le violet que dans celui de l'alizarine, de telle manière que la raie D est comprise dans la première bande sombre pour la nitralizarine, tandis que pour l'alizarine elle se retrouve au milieu de l'intervalle qui sépare ces deux bandes. Si, au premier aspect, on peut confondre les deux spectres, cette confusion devient impossible si l'on tient compte de la concentration des liquides colorés que l'on emploie, l'alizarine ayant un pouvoir colorant plus grand.

Pour éteindre tout le spectre sauf le rouge, il faut une solution d'alizarine au $\frac{1}{4000}$, tandis que pour la nitralizarine il en faut une au $\frac{1}{1000}$. Le spectre le plus caractéristique est obtenu pour la première avec une solution au $\frac{1}{10000}$, tandis qu'avec la seconde on n'arrive au même résultat qu'avec une solution au $\frac{1}{4000}$, en employant une couche de liquide de 5 millimètres d'épaisseur. La laque calcaire possède la même couleur que la solution alcaline; en teinture la nitralizarine sature les mordants dans l'eau distillée; l'addition d'un équivalent d'acétate de calcium améliore le rendement, preuve que la laque orangée obtenue par teinture est une combinaison alumino-calcaire, comme celle de l'alizarine et de la purpurine. Le bicarbonate de calcium la précipite totalement du bain de teinture; la précipitation est retardée par un courant d'acide carbonique, qui ne décompose plus la laque calcaire une fois formée.

Elle ne se comporte pas, par conséquent, comme l'alizarine, dont elle dérive, mais elle se rapproche de la purpurine, qui est comme elle un dérivé trisubstitué de l'anthraquinone.

6. La résistance de la laque calcaire à l'action de l'acide carbonique permet de reconnaître la présence de l'alizarine, quand elle est mêlée au dérivé nitré. Je compose, dans ce but, un bain de teinture avec une dissolution de bicarbonate de calcium en quantité suffisante pour précipiter les deux matières colorantes, et je porte à l'ébullition; l'acide carbonique est éliminé et les laques calcaires se forment. Je m'assure que la précipitation est totale en plongeant dans le bain un petit carré d'étoffe mordancée qui doit en ressortir complétement incolore. Je fais alors passer dans le bain un courant d'acide carbonique, qui remet l'alizarine en liberté; en teignant un petit échantillon du tissu mordancé dans ce bain, on reconnaît aisément la présence de cette matière colorante aux couleurs caractéristiques qu'elle communique aux oxydes de fer et d'aluminium.

7. Les combinaisons de la nitralizarine avec les bases se distinguent par une stabilité relative supérieure; aussi se fixe-t-elle en teinture avant l'alizarine; elle se prête parfaitement à la préparation des couleurs vapeur.

L'oxyde de fer prend une couleur voisine du 3 *violet* $\frac{2}{10}$ *de noir* des cercles chromatiques de M. Chevreul, et l'alumine du 4 rouge-orangé. Cette dernière couleur est susceptible d'acquérir une certaine vivacité sur tissu huilé, et gagne comme le rouge garancé par les opérations de l'avivage.

Elle teint la laine et la soie, sans mordant, en rouge $\frac{2}{10}$ de noir.

8. Les corps nitrés se transforment facilement en produits amidés. J'ai traité la solution alcaline de la nitralizarine par le phosphore. La couleur de la dissolution se mo-

difie peu à peu : de violette qu'elle est au début, elle devient bleue, puis verte et finalement jaune.

Quand on interrompt l'opération au moment où le liquide est d'un bleu pur, on peut en isoler une matière qui teint les mordants d'aluminium en grenat ; quand, au contraire, on laisse la réduction s'achever, on obtient une substance qui teint les mordants d'alumine en cachou.

Je n'ai pas fait l'étude de ces dérivés, tenant à limiter le cadre de mes recherches aux anthraquinones de la garance elles-mêmes. Je ne me suis occupé de la nitralizarine qu'incidemment pour avoir l'explication du phénomène observé par M. Strobel.

La classe des composés nitrés renferme plusieurs corps qui fonctionnent comme matières colorantes jaunes, mais elles ne se fixent que sur la fibre animale ; la nitralizarine est le seul représentant connu de cette classe qui s'unisse à la matière textile végétale, en présence d'un mordant ; elle est aussi le premier dérivé, à ma connaissance du moins, qui se forme par l'action directe de la vapeur nitreuse sur une substance sèche.

SUR LA CHALEUR DÉGAGÉE PAR LES COMBINAISONS CHIMIQUES DANS L'ÉTAT GAZEUX : ACIDES ANHYDRES ET EAU ;

Par M. BERTHELOT.

Les chimistes ont toujours regardé l'étude des composés gazeux comme la plus convenable pour établir les vérités générales de leur science, en raison de la similitude des lois physiques qui régissent les corps gazeux. J'ai pro-

posé de rapporter de préférence à cet état fondamental ([1]) l'évaluation des quantités de chaleur dégagées ou absorbées dans les réactions chimiques : spécialement dans les combinaisons effectuées à volumes égaux et sans condensation, circonstance qui exclut la complication due aux travaux extérieurs. Je vais étudier trois combinaisons de cette nature, résultant de l'union de l'eau avec un corps anhydre, savoir l'union de l'eau avec l'acide azotique anhydre :

$$AzO^5 (2 \text{ v.}) + HO (2 \text{ v.}) = AzO^6H (4 \text{ v.})$$ ([2]) ;

l'union de l'eau avec l'acide acétique anhydre :

$$C^4H^3O^3 (2 \text{ v.}) + HO (2 \text{ v.}) = C^4H^4O^4 (4 \text{ v.}) ;$$

enfin l'union de l'eau avec le chloral anhydre :

$$C^4HCl^3O^2 (4 \text{ v.}) + H^2O^2 (4 \text{ v.}) = C^4HCl^3O^2, H^2O^2 (8 \text{ v.}).$$

I. — *Synthèse de l'acide azotique.*

1. 1° La chaleur dégagée par cette synthèse, au moyen de l'eau et de l'acide anhydre, en l'état liquide, a été trouvée, dans mes expériences déjà publiées (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VI, p. 171),

$$AzO^5 \text{liq.} + HO \text{liq.} = AzO^6H \text{liq. dégage...} \quad + 5^{Cal},30$$

2° J'ai mesuré la chaleur de vaporisation de l'acide hydraté, par la méthode ordinaire ([3]); laquelle a fourni pour $AzO^6H = 63^{gr}$: $+ 7^C,18$.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 316; 5e série, t. IV, p. 10. — *Annales de l'École Normale*; 1877. Supplément, p. 63.

([2]) Ces relations de volume sont admises en général, d'après les analogies, mais non démontrées par expérience pour l'acide azotique.

Au contraire, la démonstration est faite pour l'acide acétique et pour le chloral.

([3]) *Voir* mon appareil, p. 550 du présent volume.

J'ai contrôlé mes résultats par une autre méthode, qui consiste à faire arriver directement la vapeur acide dans l'eau du calorimètre. Connaissant la chaleur dégagée par l'acide sur l'eau, à la même température et dans les mêmes conditions, d'après mes anciens essais (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 446), et la chaleur spécifique de l'acide azotique, on en déduit la chaleur de vaporisation de l'acide azotique ([1]), soit + 7,33.

Je prendrai la moyenne des deux chiffres, 7,18 et 7,33,

$$\text{soit} + 7{,}25 \text{ pour } AzO^6H = 63^{gr}.$$

3° J'ai trouvé déjà (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VI, p. 171) pour la vaporisation de $AzO^5 = 54^{gr}$: + 2,42.

4° On a, d'ailleurs, pour la vaporisation de l'eau à 100 degrés, d'après M. Regnault, pour $HO = 9^{gr}$: + 4,82.

La somme des chaleurs de vaporisation des deux composants est donc + 7,24; celle du composé + 7,25 ([2]).

2. D'où il suit que l'union de l'eau gazeuse et de l'acide anhydre gazeux, avec formation d'acide azotique gazeux,

$$AzO^5 \text{ gaz} + HO \text{ gaz} = AzO^6H \text{ gaz, dégage} \ldots \quad + 5^{Cal},3;$$

c'est-à-dire la même quantité de chaleur sensiblement que dans l'état liquide.

([1]) Toutes ces mesures exigent l'emploi d'un acide aussi rigoureusement pur que possible : la présence de 3 à 4 centièmes d'eau excédante a suffi pour porter la chaleur de vaporisation, estimée par la première méthode, à + 8,90; par la deuxième méthode, à + 7,67. Le calcul rend compte de ces écarts et montre en même temps que la présence d'une petite quantité d'eau donne lieu à une erreur bien moindre dans la deuxième méthode que dans la première.

([2]) A la vérité, ces divers nombres ne se rapportent pas aux mêmes températures. Mais la chaleur de vaporisation ne change que très-lentement avec la température; en outre, la température de vaporisation de l'acide azotique hydraté (86°) est intermédiaire entre celle de l'eau (100°) et celle de l'acide anhydre (vers 50 degrés); ce qui établit une certaine compensation.

3. Remarquons en passant que le point d'ébullition de l'acide azotique hydraté (+ 86°) n'est pas fort éloigné de la moyenne $\left(\frac{100 + 50}{2} = 75\right)$ des points d'ébullition de ses composants.

De même $C^4H^8O^8$ bout à + 137°; HO à 100; la demi-somme 118,5 représente sensiblement le point d'ébullition de l'acide acétique hydraté, $C^4H^4O^4$: relation sur laquelle j'avais déjà appelé l'attention autrefois (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII, p. 332, 1856).

4. La connaissance exacte de la chaleur de vaporisation de l'acide azotique permet de faire quelques comparaisons intéressantes entre ce corps et les hydracides :

H + Br gaz = Br H gaz, dégage...............	+ 13,5
H + ($Az + O^6$) = AzO^6H gaz...............	+ 12,4

C'est à peu de chose près la même valeur.

De même la formation de l'azotate d'ammoniaque solide, depuis ses composants gazeux :

AzO^6H gaz + AzH^3 gaz = AzO^6H, AzH^3 solide, dégage : + 41,9;

c'est sensiblement le même chiffre que la formation du chlorhydrate d'ammoniaque :

HCl gaz + AzH^3 gaz = HCl, AzH^3 solide....... + 42,5

Ce rapprochement s'accorde avec la parenté étroite qui existe, au point de vue thermique, entre les azotates et les chlorures dissous. En effet, ces deux séries de sels sont formées depuis l'acide et la base dissous, avec des dégagements de chaleur pareils; elles se comportent à l'égard de l'eau comme des séries parallèles, douées d'une stabilité presque identique.

5. J'ai tâché d'étendre ces rapprochements jusqu'à l'état

solide, lequel fournit également des termes de comparaison très-précieux dans l'étude des réactions, à cause des relations approchées qui existent entre les chaleurs spécifiques des corps solides formés au moyen des mêmes composants. A cet effet, j'ai cherché à déterminer la chaleur de fusion de l'acide azotique monohydraté.

J'ai trouvé la température de fusion de ce corps à $-47°$; point probablement trop bas, à cause de la présence d'une trace d'eau. La chaleur de fusion rapportée à $AzO^6H = 63^{gr}$ a été trouvée égale à $-0^{Cal},60$, dans un essai malheureusement assez imparfait, à cause de la grande difficulté de l'expérience.

En adoptant ce nombre sans correction et en admettant quelques compensations, dues à la différence des températures de fusion de l'acide anhydre, $+29°,5$, et de l'eau (à défaut d'un calcul rigoureux fondé sur les valeurs des chaleurs spécifiques des acides solides qui sont inconnues), on trouve que la chaleur dégagée par l'union des composants liquides, c'est-à-dire $+5,3$, doit être diminuée de $+4,2$ unités environ; ce qui ferait pour la combinaison

AzO^5 solide + HO solide = AzO^6H solide....... $+1,1$;

valeur que je donne sous toutes réserves.

Je remarquerai seulement combien elle est voisine de la chaleur dégagée par l'union de l'acide iodique avec l'eau :

IO^5 solide + HO solide = IO^6H cristallisé....... $+1,5$;

comme aussi de la chaleur dégagée dans la formation des hydrates salins proprement dits, par l'union de l'eau et des sels anhydres ([1]).

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 127.

On déduit encore de là la chaleur de formation des azotates, d'après la formule [3] :

AzO^6H solide + MO, HO solide = AzO^6M solide + H^2O^2 solide;

soit pour

AzO^6K : + 41,2	AzO^6Ba : + 29,6
AzO^6Na : + 36,4	AzO^6Pb : + 19,7
AzO^6Sr : + 31,2	AzO^6Ag : + 18,9

valeurs qui sont à peu près les mêmes que pour les sulfates, mais très-supérieures aux chaleurs de formation des sels organiques (ce Recueil, 5e série, t. IV, p. 122).

II. — *Synthèse de l'acide acétique*

J'ai trouvé :

(1) $C^4H^4O^4 = 60^{gr}$: chaleur de vaporisation $+7^{Cal},28$ et $+7^{Cal},24$

(2) $C^4H^4O^4$: chaleur spécifique moyenne entre 96 et 26 degrés, rapportée à 1^{gr} : 0,522; rapportée à 60^{gr} : $+31^{cal},3$ [1].

(3) $C^4H^4O^4 + 53\,H^2O^2$ à 26° dégage..... $+0^{Cal},22$.

(4) $C^4H^3O^3$ liquide, dissous dans KO ($1^{éq} = 4^{lit}$) à 24°, dégage : + 20,78; + 20,73; + 20,62 : moyenne + 20,71.

(5) $C^4H^3O^3$ en vapeur, à 137 degrés, condensé dans la même solution de potasse, à 22°, dégage : + 26,67 et + 26,60 : moyenne + 26,63.

(6) $C^4H^3O^3$: chaleur spécifique moyenne entre 122° et 23°, rapportée à 1^{gr} : 0,434; rapportée à 51^{gr} : + 22,2.

On remarquera que la chaleur spécifique de 1 équivalent

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 74. — *Voir* aussi *Annuaire du Bureau des Longitudes pour* 1877, p. 408.

[2] $1000^{cal} = 1^{Cal}$.

d'acide acétique hydraté : $+31,3$, est sensiblement la somme de celles de l'acide anhydre et de l'eau, entre les mêmes limites.

La chaleur de vaporisation de $C^4H^3O^3 = 51^{gr}$, à 137 degrés, peut être conclue des chiffres précédents ; elle est égale à

$$26,63 - (20,71 + 2,55) = 3,37,$$

ce qui ferait 6,74 pour 4 volumes $= (C^4H^3O^3)^2$.

J'ai trouvé ailleurs (ce Recueil, 5e série, t. VI, p. 294)

$C^4H^3O^3$ liquide $+$ HO liquide $= C^4H^4O^4$ liquide, dégage $+ 6,95$;

quantité qui demeure sensiblement la même à toute température, en raison de la relation des chaleurs spécifiques. A l'état de gaz, cette quantité s'accroît, à très-peu de chose près, de $3,37 + 4,82 - 7,26 = + 0,93$; ce qui donne

$C^4H^3O^3$ gaz $+$ HO gaz $= C^4H^4O^4$ gaz, dégage . . . $+ 7,88$,

c'est-à-dire un accroissement d'un huitième dans la chaleur de combinaison.

La chaleur dégagée dans la synthèse de l'acide acétique surpasse de moitié environ ($+ 2,6$) la chaleur dégagée dans la synthèse de l'acide azotique. Aussi l'acide acétique est-il plus difficile à déshydrater que l'acide azotique.

Remarquons, en terminant, combien ces réactions, si claires pour les chimistes qui écrivent l'eau : HO, et les acides anhydres : AzO^5 et $C^4H^3O^3 = 2$ v., se compliquent dans la notation atomique. Ce n'est pas l'un des moindres inconvénients de cette notation que d'avoir prétendu faire disparaître de la Science la notion simple des acides anhydres et des bases anhydres, c'est-à-dire supprimer ou compliquer tout un ordre de faits positifs et de relations données par l'expérience, parce que le nouveau langage était impuissant à les exprimer.

RECHERCHES THERMIQUES SUR LE CHLORAL ET SUR SON HYDRATE;

PAR M. BERTHELOT.

---

1. Le chloral et l'eau se combinent aisément pour former un hydrate cristallisé

$$C^4HCl^3O^2 + H^2O^2 = C^4H^3Cl^3O^2, H^2O^2,$$

composé qui fond à 46 degrés, qui bout à 96°,5 et distille sans décomposition apparente. Sa densité de vapeur, prise d'abord par M. Dumas, indique qu'il occupe 8 volumes; c'est-à-dire qu'il est formé par l'union de ses composants, combinés à volumes égaux et sans condensation; précisément suivant les mêmes rapports que l'acide acétique hydraté est formé au moyen de l'eau et de l'acide anhydre.

Une telle densité étant incompatible avec la théorie atomique moderne, ses partisans ont nié l'existence de l'hydrate de chloral en vapeur: cette vapeur, disent-ils, est un simple mélange de chloral anhydre et d'eau, séparés par la vaporisation, et qui se recombinent au moment de la liquéfaction. Mais c'est là une simple assertion, dont la preuve n'a pas été donnée.

M. Troost a imaginé, pour résoudre la question, une méthode nouvelle et ingénieuse, fondée sur la mesure des tensions de dissociation. L'Académie n'a pas oublié le débat qui s'est élevé à cette occasion, entre le savant professeur de la Faculté des Sciences et notre éminent confrère M. Wurtz. Ce n'est pas le moment de me prononcer sur la valeur des démonstrations expérimentales apportées par chacun de ces habiles chimistes. Mais j'ai pensé que les méthodes thermiques pourraient fournir quelque nouvelle lumière, et j'ai

soumis le chloral, ainsi que son hydrate, à une série de mesures relatives à leurs chaleurs spécifiques, dans l'état liquide et dans l'état solide, à la chaleur de fusion de l'hydrate, aux chaleurs de vaporisation, aux chaleurs de dissolution et de combinaison avec l'eau, aux chaleurs dégagées dans la réaction des alcalis sur les dissolutions du chloral et de son hydrate, ainsi que sur le chloral insoluble, enfin à la chaleur dégagée par la formation de l'hydrate de chloral sous les trois états, solide, liquide et gazeux, et à toute température. Exposons les résultats de ces expériences.

2. *Chaleur spécifique du chloral.* — La chaleur spécifique du chloral anhydre [1] a été mesurée en plaçant un poids connu de ce corps, 50 grammes par exemple, dans une petite bouteille de platine à minces parois; le col était fermé par un bouchon traversé par un thermomètre indiquant les vingtièmes de degré et dont la boule se trouvait immergée dans le chloral (*voir* p. 560). Celui-ci remplissait seulement les deux tiers de la capacité de la bouteille, de façon à permettre d'agiter le liquide et de lui communiquer une température uniforme.

On échauffe le système dans une petite enceinte, et quand le thermomètre indique la température voulue, laquelle est la température vraie du chloral dans ces conditions, on saisit alors le thermomètre par la tige, on en relève une dernière fois l'indication, et l'on immerge brusquement la bouteille dans un calorimètre, puis on agite vivement.

Deux minutes suffisent, dans ces conditions, pour amener l'eau du calorimètre et le chloral à ne différer que d'une fraction de degré; on lit alors le thermomètre de la bouteille et l'on enlève aussitôt celle-ci.

---

[1] Le chloral anhydre employé dans mes expériences a été préparé avec le plus grand soin par M. Personne, à qui je dois témoigner ici toute ma reconnaissance.

On connaît ainsi très-exactement la chute de la température du chloral, en même temps que l'élévation de température de l'eau du calorimètre. La chaleur spécifique se déduit aisément de ces données.

C'est là un procédé général et fort précis, parce que la température du liquide est mieux connue et l'expérience de plus courte durée; ce qui élimine les corrections du refroidissement.

J'ai trouvé pour le chloral :

Chaleur spécifique moyenne	entre 17° et 81°......	0,259
»	entre 17° et 53°......	0,250.

Le nombre 0,259 multiplié par l'équivalent 147,5 fournit la chaleur spécifique équivalente, autrement dite moléculaire : + 38,2.

3. *Chaleurs spécifiques de l'hydrate de chloral dans ses divers états.* — La mesure de ces chaleurs spécifiques a exigé l'emploi de méthodes spéciales, surtout pour le corps liquide. En effet, la substance une fois fondue, puis solidifiée, ne revient pas de suite à son état initial; même au bout de plusieurs jours, il y a encore quelques différences. J'ai dû recourir dès lors à un procédé capable d'assurer l'identité de l'état final. Pour cela je ramène l'hydrate de chloral toujours au même état, à savoir l'état de dissolution dans une quantité d'eau considérable et toujours la même.

Au début je prends l'hydrate de chloral, tantôt à la température ordinaire; tantôt à une température plus élevée et inférieure à celle de la fusion; tantôt à une température supérieure mais très-voisine de celle de la fusion (46 degrés); tantôt enfin voisine du point d'ébullition (97 degrés). La température de l'hydrate de choral est donnée dans tous les cas par celle d'un thermomètre qui y est immergé.

L'hydrate lui-même est contenu dans un très-mince tube de verre, pesé comme l'hydrate de chloral.

La température voulue étant atteinte, on immerge brusquement le système dans l'eau du calorimètre, on brise le tube de verre soit en y enfonçant le thermomètre qu'il renferme, soit par le choc de mon écraseur de platine (ce Recueil, 5e série, t. V, p. 9); et l'on dissout ensuite l'hydrate dans l'eau. Cette dernière opération s'effectue d'elle-même par l'agitation, quand l'hydrate de chloral est liquide; quand il est solide, on le broie à l'aide de l'écraseur de platine. En opérant ainsi, la dissolution n'exige pas plus de deux à trois minutes; ce qui élimine la correction du refroidissement.

Je me suis servi, dans ces essais, d'hydrate de chloral en gros cristaux, préparés depuis longtemps et offrant toutes les garanties de la pureté et d'un état physique définitif. J'ai pris soin d'ailleurs de vérifier l'identité d'état des dissolutions, en mesurant la chaleur dégagée par l'action de la potasse sur ces liqueurs (*voir* plus loin, p. 543).

Cette identité était d'autant plus nécessaire à vérifier que la chaleur même, dégagée par la dissolution de l'hydrate de chloral, varie quand il a *été* récemment fondu. Mais la dissolution une fois réalisée est, je le répète, toujours identique à elle-même. J'ai trouvé, par cette méthode (en tenant compte, bien entendu, de la chaleur de dissolution), la *chaleur spécifique de l'hydrate de chloral solide*

Entre 17° et 44°	0,206
Soit pour l'équivalent 165,5,.....	+ 34,1

En prenant cette mesure, il faut avoir le plus grand soin d'éviter toute fusion préalable de l'hydrate et d'opérer avec un hydrate préparé depuis plusieurs mois. En effet, si l'on opère avec un hydrate récemment solidifié, on trouve des nombres variables et beaucoup plus élevés, le corps solide retenant une partie de sa chaleur de fusion. Je me suis aperçu de cette circonstance au début de mes

essais, ayant jugé plus commode de fondre l'hydrate de chloral dans le tube et de le laisser se solidifier, avant d'en prendre la chaleur spécifique dans l'état solide. J'avais trouvé alors :

Entre 43° et 15°	0,694
Entre 34° et 15°	0,813

valeurs excessives et qui sont d'autant plus grandes que l'intervalle des températures est moindre ; comme il doit arriver pour un corps qui retient une partie de sa chaleur de fusion. Dans ces conditions, en effet, la moitié environ de la chaleur de fusion, soit $+ 2^{Cal},58$ sur 5,50 était retenue par l'hydrate du chloral récemment solidifié.

La *chaleur spécifique de l'hydrate de chloral liquide* entre 51 et 88 degrés a été trouvée égale à 0,470 ;

Ce qui fait pour 1 équivalent ou $165^{gr},6$: + 77,8.

Valeur plus que double de la chaleur spécifique de l'hydrate de chloral solide.

La chaleur spécifique de l'hydrate de chloral liquide croît d'ailleurs assez vite avec la température. D'après quelques essais qui demanderaient à être répétés, la chaleur spécifique élémentaire de ce corps (rapportée au poids moléculaire) serait voisine de 60, vers 46 degrés (point de fusion), et elle atteindrait + 98, vers 97 degrés (point d'ébullition).

Cette variation rapide semble répondre à une transformation intérieure qui précéderait la décomposition [1]. Mais je n'insiste pas sur ces chiffres qui réclameraient des expériences plus multipliées. Je ferai seulement observer que la chaleur spécifique moyenne de l'hydrate de chloral liquide rapportée à son équivalent, soit + 77,8, surpasse

---

(1) *Voir* mes observations sur la dissociation de l'acide carbonique (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 16).

de plus d'un tiers la somme de celles de ses composants, soit $38,2 + 18,2 = 56,4$; il résulte de là que la chaleur de formation de l'hydrate de chloral liquide diminue, à mesure que la température s'élève; elle diminue de $0^{Cal},0214\,t$ pour un intervalle de t degrés, soit de $1^{Cal},12$ entre les points de fusion et d'ébullition.

4. La *chaleur de fusion de l'hydrate de chloral* se déduit de la mesure de la chaleur totale abandonnée par le corps chauffé à 51 degrés et dissous dans l'eau à 15 degrés; dès que l'on connaît les chaleurs spécifiques solide et liquide, ainsi que la chaleur de dissolution. Je trouve ainsi :

$$+5,50 \text{ pour } 165^{gr},5,$$

valeur triple de la chaleur de fusion de l'eau (H^2O^2), mais voisine des nombres relatifs à la naphtaline et aux azotates de potasse et de soude, pris sous des poids équivalents (voir *Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1878).

5. *Dissolution du chloral et de son hydrate :*

$C^4HCl^3O^2$ anhydre (1 partie + 80 parties d'eau) + eau à 16°,

a dégagé.................	+12,06 et +11,82;
Moyenne...............	$+11,88$ pour $147^{gr},5$

La dissolution du chloral anhydre n'est pas instantanée; mais elle exige une agitation prolongée. Au contraire, la dissolution de l'hydrate, pulvérisé dans le calorimètre même, à l'aide de l'écraseur, est immédiate.

$C^4HCl^3O^2, H^2O^2$, en gros cristaux bien formés, préparés depuis plusieurs mois, étant dissous dans l'eau (1 p. d'hydrate + 80 p. d'eau),

A 15°,1 pour $165^{gr},5$, a absorbé..	−0,20
A 15°,9......................	−0,25
A 17°,5......................	−0,40
A 22°........................	−0,84
Soit, à la température t.........	$-0,09\,(t-13)$

Vers 13 degrés, on aurait une valeur nulle; elle devient positive au-dessous, c'est-à-dire qu'il doit y avoir changement de signe dans la chaleur mise en jeu par la dissolution de l'hydrate de chloral ([1]). De telles variations indiquent que la chaleur spécifique de la dissolution est supérieure à la somme de celles des corps qui la composent.

Ces nombres ne s'appliquent qu'à un hydrate très-pur, bien cristallisé et préparé depuis quelques mois. Je les ai retrouvés avec des valeurs identiques sur un autre échantillon, acheté chez M. Merck il y a quatre ans.

Mais, pour peu que l'hydrate renferme un excès soit de chloral, soit d'eau, il développe de la chaleur en se dissolvant; ce qui arrive, par exemple, avec un hydrate ayant attiré l'humidité atmosphérique. Ceci s'explique : la solution sirupeuse de ce corps développe, en effet, de la chaleur lorsqu'on l'étend d'eau.

On obtient également de la chaleur avec un hydrate récemment fondu, lequel n'a pas dégagé toute sa chaleur de fusion.

Même au bout de plusieurs jours, il peut en retenir encore un dixième, comme on le constate en le ramenant à un état final identique par la dissolution.

En présence de ces faits, j'ai jugé utile de vérifier si les dissolutions mêmes du chloral et de son hydrate arrivent tout d'abord à un état identique. On y parvient par l'action des alcalis.

6. *Action des alcalis.* — On sait que la potasse aqueuse décompose le chloral en formiate et chloroforme

$$C^4HCl^3O^2 + KO, HO = C^2HKO^4 + C^2HCl^3.$$

M. Personne a reconnu que cette réaction a lieu à froid

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 24 et 28.

et suivant des proportions équivalentes : mes essais alcalimétriques confirment à $\frac{1}{200}$ près cette observation.

J'ai mesuré en même temps la chaleur dégagée par cette réaction de la potasse ($1^{éq} = 2^{lit}$), opérée sur du chloral qui venait d'être dissous à l'instant même dans 100 fois son poids d'eau à 16 degrés. J'ai trouvé, le chloroforme restant complétement dissous dans l'eau :

Dissolution de chloral anhydre pur $C^4HCl^3O^2$......	+13,22
» d'hydrate de chloral très-pur..........	+13,11
» » de Merck (datant de quatre ans).	+13,12
» » fondu récemment...........	+13,12
» » vaporisé et condensé directement dans l'eau...........	+13,16
Moyenne................	+13,15

La concordance de ces nombres prouve l'identité des dissolutions.

En outre, ces nombres ne s'écartent pas sensiblement de la chaleur dégagée par l'union de la potasse dissoute dans l'eau avec l'acide formique étendu (+13,3); il en résulte que la réaction

$$C^4HCl^3O^2 \text{ dissous} + H^2O^2 = C^2H^2O^4 \text{ dissous} + C^2HCl^3 \text{ dissous}$$

ne produit ni n'absorbe une quantité sensible de chaleur.

Ayant trouvé d'ailleurs pour la dissolution du chloroforme dans l'eau

C^2HCl^3 (1 partie + 160 p. d'eau) + eau, à 16°, dégage + 2,17.

On en conclut :

	Cal
$C^4HCl^3O^2$ diss. + H^2O^2 = C^2HCl^3 isolé + $C^2H^2O^4$ diss.	− 2,3
$C^4HCl^3O^2$, H^2O^2 crist. = C^2HCl^3 isolé + $C^2H^2O^4$ crist.	0
$C^4HCl^3O^2$ anhyd. + H^2O^2 = C^2HCl^3 isolé + $C^2H^2O^4$ liq.	+ 9,5
$C^4HCl^3O^2$ gaz + H^2O^2 gaz = C^2HCl^3 gaz + $C^2H^2O^4$ gaz.	+ 14,2 env.

7. J'avais espéré pouvoir déterminer, par un procédé analogue, la chaleur de formation du chloroforme lui-même, en décomposant à froid ce corps dissous dans l'alcool par une solution aqueuse saturée de potasse. La réaction a lieu, en effet; mais elle n'est pas aussi simple que le comporterait l'équation connue :

$$C^2HCl^3 + 4(KO,HO) = C^2HKO^4 + 3KCl + 2H^2O^2.$$

Dans deux essais successifs, l'essai alcalimétrique a indiqué seulement 3 équivalents de potasse saturée, au lieu de 4; le dosage du chlore sous forme de chlorure d'argent répondait aux quatre cinquièmes du chlore total. Le premier résultat s'expliquerait, à la rigueur, par la formation de l'éther formique trialcoolique de Kay; mais le second implique la production d'un composé chloré spécial. Il ne restait point d'ailleurs dans la liqueur de chloroforme, ni de corps chloré analogue, comme on s'en est assuré par une distillation ménagée. Cette réaction réclame un examen plus approfondi, qui sortait du cadre de ma recherche.

8. *Chloral insoluble.* — J'ai encore mesuré la chaleur développée, lorsqu'on décompose à froid par la potasse étendue le chloral insoluble. J'ai opéré avec un échantillon aussi pur que possible, que M. Personne a bien voulu me donner. La réaction est immédiate. L'essai alcalimétrique de la liqueur a montré que 100 parties de matière renfermaient 98,6 de chloral insoluble réel. J'ai trouvé (avec le concours de l'écraseur)

$$(C^4HCl^3O^2)\text{ insoluble} + KO,HO\text{ étendue}$$
$$= C^2HCl^3\text{ dissous} + C^2HKO^4\text{ dissous, dégage : } + 16,16$$

au lieu de 11,88 + 13,15 = 25,03 dégagées par le chloral pur. D'où il suit que le changement du chloral anhydre en chloral insoluble $nC^4H^3ClO^2 = (C^4H^3ClO^2)^n$ dégage + 8,87 pour chaque équivalent de chloral transformé.

9. *Chaleur de vaporisation du chloral anhydre.* — Je l'ai mesurée par deux méthodes : l'une consiste à condenser la vapeur du chloral dans un serpentin immergé au sein d'un calorimètre (*voir* p. 554) : elle fournit

$$\text{pour } C^4HCl^3O^2 = 147^{gr},5 \ldots\ldots \quad +7^{Cal},98.$$

L'autre méthode consiste à faire arriver la vapeur du chloral dans l'eau; ce qui donne en plus la chaleur de combinaison avec l'eau. Toute réduction faite, cette méthode a fourni $+7,29$: nombre un peu plus faible que le précédent. Mais l'écart s'explique par la déperdition d'un peu de chloral vaporisé pendant l'agitation, ce corps tombant au fond de l'eau comme une huile dont la dissolution n'est pas instantanée. Aussi le premier nombre est-il préférable.

10. *Chaleur de vaporisation de l'hydrate de chloral.* — Cette quantité ne pouvant être mesurée dans un serpentin, à cause de l'obstruction produite par la matière solide et de l'état variable de celle-ci, qui retient une partie de sa chaleur de fusion, j'ai condensé directement la vapeur dans l'eau du calorimètre, à l'aide d'une disposition spéciale et que je décrirai ailleurs (p. 551 et 559). L'hydrate s'y condense et coule à la façon d'un sirop, que l'agitation mêle ensuite avec l'eau, sans qu'il se sépare la moindre trace de chloral anhydre.

La vapeur d'hydrate de chloral se comporte donc tout autrement que celle du chloral : différence qui suffit à établir que la première n'est pas formée par un simple mélange d'eau et de chloral anhydre.

J'ai trouvé ainsi, dans cinq expériences, rapportées au poids $165^{gr},5$, pour la chaleur totale abandonnée depuis l'état gazeux ($96°,5$) jusqu'à l'état dissous à $18°,5$:

$+31^{Cal},46$; $+32,29$; $+31,60$; $+31,61$ $+32,13$;
moyenne $+31,78$.

Il faut retrancher de ce chiffre la chaleur (+ 3,93) abandonnée par l'hydrate liquide de 96°,5 à 46 degrés; la chaleur de fusion (+ 5,50); la chaleur cédée par le solide de 46 degrés à 18°,5 (+ 0,94); enfin la chaleur de dissolution (— 0,49) : soit en tout, + 9,88.

On trouve en définitive :

Chaleur de vaporisation de l'hydrate de chloral :
8 vol. ou $44^{lit},32 = 165^{gr},5$: + 21,90.

Un volume égal de vapeur d'eau (36^{gr}) dégage + 19,3; la vapeur d'alcool amylique, sous le même volume, + 21,4; celle de l'éther acétique, + 21,8 : tous ces nombres sont du même ordre de grandeur.

Observons encore que le point d'ébullition de l'hydrate de chloral (+ 96°,5) diffère peu de la moyenne entre ceux de ses composants : $\frac{100 + 99}{2} = 99{,}5$; conformément à une remarque que j'ai déjà faite sur les hydrates acides formés suivant les mêmes rapports de volume (ce volume, p. 532).

11. *Chaleur dégagée par la combinaison du chloral anhydre avec l'eau, dans les divers états des composants et du composé.* — Elle se calcule à l'aide des données précédentes.

$C^4HCl^3O^2$ liquide + H^2O^2 liquide
= $C^4HCl^3O^2, H^2O^2$ solide, à 16 degrés. +12,15.

Vers zéro :

L'eau liquide..................	+11,79
L'eau solide...................	+10,36

Vers 46 degrés :

L'eau liquide, l'hydrate solide....	+12,81

A 46 degrés :

Les trois corps liquides.......... + 7,31

A 96°,5 :

Les trois corps liquides.......... + 6,23

Cette dernière valeur est considérable : elle est à peu près la moitié de la chaleur dégagée par l'union du même poids d'eau avec l'acide azotique anhydre (*voir* p. 531). L'hydrate de chloral liquide existe donc à 96°,5 comme composé réel, distinct d'une simple dissolution réciproque.

Dans l'état gazeux, la chaleur de combinaison x peut être calculée par deux ordres de données indépendantes, du moins pour le chloral anhydre.

1° Prenons le chloral anhydre et liquide à 96°,5, l'eau liquide à 96°,5, faisons-les réagir dans l'état liquide, puis vaporisons l'hydrate produit : la chaleur mise en jeu sera égale à $6,23 - 21,90 = -15,67$.

D'autre part, vaporisons le chloral anhydre et l'eau, séparément et à la même température, puis faisons-les réagir dans l'état gazeux : la chaleur mise en jeu sera (en négligeant de très-petites quantités) :

$$-7,98 - 9,65 + x, \quad \text{ou} \quad -17,63 + x.$$

En égalant ces deux expressions de la chaleur mise en jeu, on tire

$$x = +1,96, \text{ ou } +2,0 \text{ en nombre rond.}$$

2° Condensons dans un même poids d'eau : d'une part la vapeur du chloral anhydre, d'autre part celle de l'hydrate, pris sous un poids équivalent ; l'état final étant identique, la mesure de la chaleur de combinaison des deux gaz sera ramenée à la différence immédiate des deux quantités de chaleur correpondantes, fournies par ces deux

opérations, c'est-à-dire données chacune par une expérience très-simple.

En effet, soit W la chaleur dégagée par le chloral gazeux pris à 99 degrés et changé en chloral dissous à 21 degrés, nous pourrons admettre sans erreur appréciable que cette quantité est égale à la chaleur dégagée par le même corps gazeux (pris sous une pression un peu moindre), et traversant les mêmes états, de $96°,5$ à $18°,5$.

De même, W_1 étant la chaleur dégagée par l'eau gazeuse devenant liquide entre 100 et 22 degrés, cette quantité pourra être regardée comme égale à la chaleur dégagée entre $96°,5$ et $18°,5$; les expériences de M. Regnault montrent que l'erreur ainsi commise est négligeable.

Enfin, W_2 étant la chaleur totale dégagée par l'hydrate de chloral gazeux pris à $96°,5$ et changé en hydrate dissous à $18°,5$, nous aurons

$$x = W + W_1 - W_2;$$

Or x est facile à calculer, car W et W_2 sont données par mes expériences, W_1 par celles de M. Regnault.

En fait, j'ai trouvé

$$W = +21,92;\ +22,23;\ +22,31:\ \text{moyenne}\ +22,13.$$

Ce nombre est un peu faible, comme il a été dit plus haut, à cause de la lenteur avec laquelle s'opère la combinaison du chloral avec l'eau, et aussi de la perte de quelques traces de ce corps par évaporation.

On a encore

$$W_1 = +11,11;\quad W_2 = +31,78\ \text{(voir plus haut)};$$

d'où l'on tire

$$x = +1,48,$$

valeur positive comme 1,98, mais un peu moindre, et trop faible pour les motifs déjà signalés.

Le chiffre + 1,98 ou + 2,0 en nombre rond me paraît le plus probable.

Cette chaleur de combinaison est de l'ordre de grandeur de la chaleur ($+1,1 \times 2 = +2,2$) dégagée par l'union de l'acide azotique anhydre avec l'eau, tous les corps étant solides, mais pris sous des poids correspondant aux mêmes volumes gazeux.

Elle peut être rapprochée de la chaleur dégagée par les réactions des éthers gazeux rapportées au même volume gazeux. On a, en effet, d'après mes expériences (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IX, p. 334, 344, 346) :

Décomposition des éthers par l'eau (état gazeux) :

Éther chlorhydr., $C^4H^5Cl + H^2O^2 = C^4H^6O^2 + HCl$. +2,7 env.
Éther iodhydrique, $C^4H^5I + H^2O^2 = C^4H^6O^2 + HI$. +1,3 env.
Éther acétique, $C^4H^4(C^4H^4O^4) + H^2O^2 = C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4$. +5,4 (1).

Formation de l'éther ordinaire (gaz) :

$$2C^4H^6O^2 = C^4H^4(C^4H^6O^2) + H^2O^2 \ldots \quad +3,0$$

En résumé, l'expérience indique qu'il y a dégagement de chaleur dans la réaction du chloral gazeux sur l'eau gazeuse, avec formation d'un composé gazeux : l'hydrate de chloral gazeux existe donc véritablement, comme composé distinct d'un simple mélange des deux vapeurs. Telle est la conclusion qui résulte de ces mesures.

Cette conclusion est conforme aux résultats obtenus par

(1) Le nombre 6,6, donné dans le Mémoire, avait été calculé d'après la chaleur de vaporisation de l'acide acétique +6,1, donnée par Favre et Silbermann. Mes nouvelles mesures (p. 534) portent le nombre à +7,3, ce qui abaisse la chaleur de la décomposition par l'eau de 1,2.

M. Troost, par l'étude des tensions de dissociation. Elle est appuyée en outre par ce fait déjà signalé (p. 545) : que le chloral anhydre en vapeur ne se combine pas instantanément avec l'eau; mais il s'y condense d'abord en nature, sous la forme d'une huile, qui ne se dissout que peu à peu, même par l'agitation. Tandis que l'hydrate de chloral en vapeur se condense au contraire sous l'eau à l'état d'hydrate cristallisé, si l'on n'agite pas; ou bien il s'y dissout immédiatement, si l'on agite; mais sans manifester la moindre trace de chloral anhydre.

APPAREIL POUR MESURER LA CHALEUR DE VAPORISATION DES LIQUIDES;

PAR M. BERTHELOT.

Lorsqu'on cherche à mesurer la chaleur de vaporisation d'un liquide, la principale difficulté consiste à transmettre la vapeur sèche, c'est-à-dire ne contenant point de gouttelettes liquides, depuis le générateur jusqu'au calorimètre, et sans aucune condensation intermédiaire. De là les doubles enveloppes et les systèmes protecteurs plus ou moins compliqués employés dans les expériences de M. Regnault; de là aussi la nécessité d'opérer sur de très-grandes masses de liquide, afin de réduire les corrections et de leur donner plus de certitude.

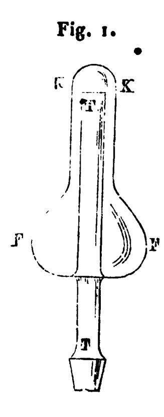
J'ai imaginé un appareil beaucoup plus simple, qui permet de remplir cette condition avec rigueur, tout en opérant sur des quantités de matière limitées, avec mon calorimètre ordinaire, en écartant les causes d'erreur dues aux communications métalliques et en réduisant à une très-petite valeur la correction du réchauffement.

La *fig.* 1 représente la pièce fondamentale, c'est-à-dire la fiole destinée à faire bouillir le liquide. Ce liquide est contenu dans la capacité FF en forme de fiole, qu'il remplit à moitié.

Le col de cette fiole est fermé à la lampe en K; la base est percée en son centre d'un trou rond, dans lequel un souffleur habile (M. Alvergniat) a soudé un tube de verre mince TT; la section de ce tube a un diamètre égal à 10 ou 12 millimètres.

Le tube est ouvert aux deux bouts; sa partie supérieure

Fig. 1.



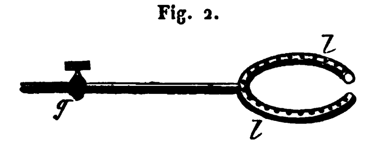
arrive à 8 ou 10 millimètres au-dessous de K; la partie inférieure se prolonge de 40 à 50 millimètres au-dessous du fond de la fiole.

Pour introduire le liquide, on retourne le système, de façon à présenter en haut l'ouverture du tube TT, que l'on incline à 50 ou 60 degrés; on y verse alors le liquide avec un entonnoir ou autrement.

Cela fait, on essuie l'orifice, on le ferme à l'aide d'un bouchon fin et l'on pèse le système. La différence avec le poids vide donne le poids du liquide introduit, 80 à 100 grammes par exemple.

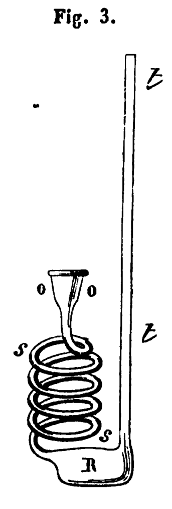
La *fig.* 2 représente la lampe dont il sera question tout à l'heure.

Fig. 2.



La *fig.* 3 représente le condensateur; c'est un large

Fig. 3.



tube OO qui est rodé intérieurement à l'émeri, de façon à s'ajuster avec l'orifice du tube T.

Le large tube OO est suivi d'un serpentin *ss*, qui s'ouvre à la partie supérieure et sur la droite d'un récipient ellipsoïdal R, dont la capacité doit être environ de 100 centimètres cubes. Sur la droite de ce récipient, et toujours à sa partie supérieure, est soudé un long tube étroit *tt*, disposé de façon à s'élever en dehors du calorimètre pendant l'expérience, lorsque la fiole est ajustée sur le serpentin.

Les dimensions du serpentin sont d'ailleurs réglées de façon qu'il puisse être placé dans un calorimètre d'un

litre, l'orifice du tube *oo* émergeant hors de l'eau de quelques millimètres. Le condensateur, avec son serpentin, sera pesé avant l'expérience sur une balance à analyses.

L'appareil ainsi disposé et le tube TT ajusté à l'émeri dans l'orifice *oo*, la fiole étant saisie en K par un support à mâchoires de liége, que l'on n'a pas figuré pour simplifier, on introduit, entre le fond de la fiole et le calorimètre (voir *fig.* 4) :

1° Un écran *ff*, formé de deux feuilles de carton minces et superposées, qui reposent sur le bord de l'enceinte de mon calorimètre ordinaire. Chacune de ces feuilles est coupée en deux, et chaque moitié découpée au centre en demi-cercle, de façon à laisser passer à frottement doux le tube T. On ajuste les deux moitiés de la première feuille, puis les deux moitiés de la seconde, de façon que la jonction de ces deux dernières ait lieu à angle droit avec celle des deux moitiés de la première.

La disposition de cet écran est telle qu'il recouvre les deux tiers environ de l'ouverture du calorimètre; l'autre tiers demeure libre et permet l'introduction du thermomètre calorimétrique, lequel sert en même temps d'agitateur.

2° Une toile métallique *nn* repliée sur les bords, de façon à toucher seulement sur quelques points l'écran de carton, qu'elle doit protéger contre le contact direct de la lampe à gaz.

3° Une lampe à gaz, représentée séparément dans la *fig.* 2 ; c'est un anneau creux *ll*, percé de six à huit trous, et interrompu sur un point, de façon à permettre d'introduire la lampe, en laissant un passage au tube TT. Le diamètre de cet anneau ne doit guère surpasser la moitié de celui de la fiole FF, afin d'éviter les surchauffes locales.

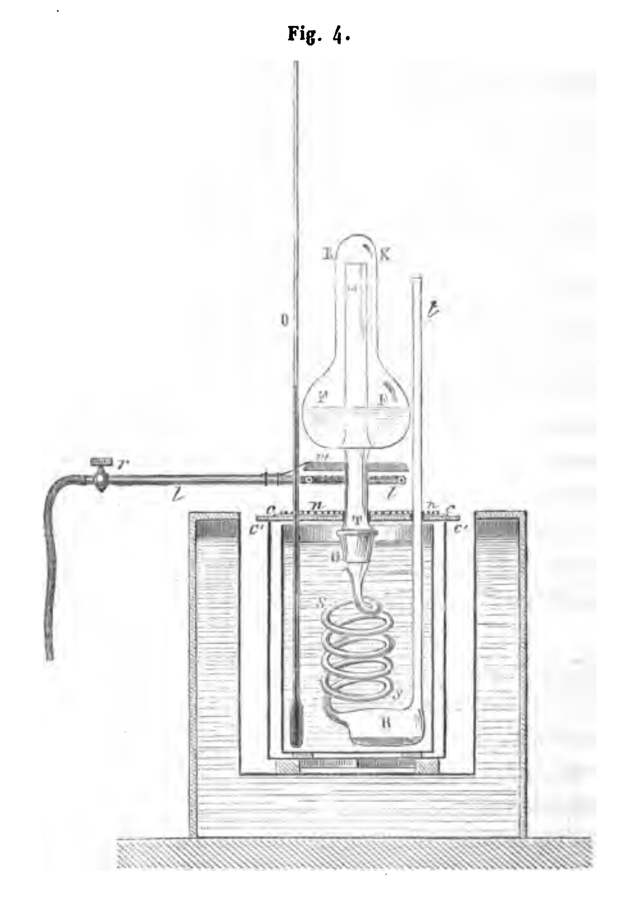
La lampe est munie d'un robinet *g*, et soutenue par un support, lequel n'a pas été figuré.

4° Une deuxième toile métallique *m* sépare encore la

lampe du fond de la fiole, la toile métallique restant à quelque distance de l'une comme de l'autre et étant soutenue par ses coins repliés à angle droit et attachés sur le tube métallique qui amène le gaz dans la lampe, ou par tout autre artifice.

La *fig.* 4 représente l'appareil ajusté et placé dans le calorimètre, au moment qui précède l'expérience.

Fig. 4.



L'intervalle total qui sépare le fond de la fiole de la sur-

face de l'eau du calorimètre ne surpasse pas 35 à 40 millimètres.

Dans les conditions qui viennent d'être décrites, la vapeur du liquide se produit dans la fiole, passe d'abord dans le tube KK, de là dans le tube TT. Elle y est protégée contre tout refroidissement et maintenue à la température même qui répond à sa tension normale, par suite de la circulation incessante de la même vapeur dans le tube KK enveloppant. Il en est ainsi jusqu'au fond de la fiole. Au delà la vapeur se précipite *per descensum* dans le serpentin, en traversant seulement une longueur de 35 millimètres, dans laquelle le rayonnement de la lampe empêche toute condensation, sans pourtant produire une surchauffe appréciable quand l'ébullition est rapidement conduite.

Cela posé, voici comment on procède à l'expérience :

Première période. — On dispose le calorimètre, les écrans, la lampe, la fiole et le serpentin conformément à la *fig.* 4; on allume la lampe, de façon à produire l'ébullition en peu de minutes, et l'on note la marche du thermomètre calorimétrique de minute en minute, en agitant l'eau continuellement. Le voisinage de la lampe échauffe en effet l'eau du calorimètre, malgré l'interposition des écrans. Dans un essai bien conduit, le calorimètre contenant 800 à 900 grammes d'eau, sa température ne monte pas à plus de 4 à 5 centièmes de degré par minute. C'est là une période préalable, qui donne la valeur de la correction destinée à être appliquée pendant la période ultérieure, celle de l'ébullition.

Deuxième période. — Au bout de quelques minutes l'ébullition commence dans la fiole : la vapeur se condense d'abord en KK, puis elle pénètre dans le tube TT et vient se condenser dans le serpentin, au-dessous du niveau de l'eau du calorimètre, que l'on maintient continuellement agitée, jusqu'à ce que sa température ait monté de 3 à 4 degrés : ce qui n'exige pas plus de trois à quatre minutes.

Le poids du liquide évaporé s'élève à 20 ou 30 grammes pour la plupart des liquides organiques. C'est la deuxième période de l'expérience.

Dans une expérience bien conduite, la forme et les dimensions du récipient du condensateur doivent être calculées d'ailleurs, de façon à éviter qu'aucune gouttelette de liquide puisse s'engager dans le tube *tt*, où elle risquerait d'être projetée au dehors.

Troisième période. — On éteint alors la lampe et l'on continue à suivre la marche du thermomètre calorimétrique, ce qui constitue la troisième période.

La fiole étant enlevée comme il va être dit et l'orifice du serpentin fermé par un bouchon, la marche du thermomètre ne tarde pas à devenir régulière ; c'est-à-dire précisément la même que celle du thermomètre dans le même calorimètre, rempli de la même quantité d'eau prise à la température finale, et sans échauffement préalable des écrans, marche constatée avec soin par une expérience antérieure.

L'expérience est alors terminée et le calcul de la chaleur cédée au calorimètre s'exécute facilement suivant les règles ordinaires.

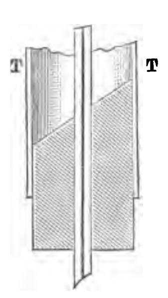
On évalue, en effet, la chaleur acquise pendant la période moyenne; on en retranche la chaleur due au rayonnement, à l'aide des données de la période préalable, et l'on y ajoute la chaleur perdue pendant la dernière période. Cette dernière quantité de chaleur s'évalue en retranchant la perte éprouvée pendant un refroidissement régulier, fait à blanc dans les mêmes conditions de température, de la perte observée durant le même temps pendant la troisième période.

On obtient ainsi la chaleur totale cédée au calorimètre; laquelle ne diffère de la chaleur acquise pendant la période moyenne que de quelques centièmes, les corrections

dues aux périodes antérieure et postérieure étant petites et de signe contraire.

Reste à connaître le poids du liquide vaporisé. On l'évalue à l'aide de deux pesées, qui se contrôlent l'une l'autre : celle de la fiole et celle du serpentin. A cette fin, au bout d'une ou deux minutes, la vapeur étant condensée et l'air rentré dans la fiole, on enlève celle-ci, en prenant soin d'obturer aussitôt l'intérieur du tube T à l'aide d'un bouchon de liége fin ; ce bouchon doit être taillé légèrement en biseau, afin de permettre aux gouttelettes liquides qui pourraient se condenser encore dans le tube de se réunir sur la paroi inclinée du bouchon. En outre, ce dernier est traversé, suivant son axe, par un tube capillaire un peu épais, qui dépasse de part et d'autre, et qui est destiné à permettre la rentrée incessante de l'air pendant le refroidissement de la fiole. La *fig.* 5 montre ces petites dispositions.

Fig. 5.



Le bouchon a été figuré en liége; mais j'ai aussi mis en œuvre des bouchons à l'émeri, disposés de la même manière, dans certains essais, tels que ceux relatifs à l'acide azotique monohydraté, lequel attaque le liége.

La fiole ainsi ajustée est abandonnée au refroidissement, puis pesée au bout d'un quart d'heure. La perte de poids indique le poids du liquide vaporisé.

D'autre part, le serpentin est enlevé du calorimètre, soigneusement essuyé et pesé : ce qui donne le poids du liquide condensé. Ce poids doit être égal à celui du liquide vaporisé.

En fait, les observations n'ont pas fourni des différences surpassant 5 à 6 centigrammes, sur 20 à 30 grammes de liquide ; ces petites différences sont dues aux traces de vapeur et de liquide, dont on ne peut éviter la perte dans les manipulations. J'ai adopté la moyenne des deux pesées dans mes calculs.

On obtient ainsi, en définitive, la chaleur totale cédée par la vapeur : depuis son état gazeux, à la température de l'ébullition t, jusqu'à son état liquide, à la température finale t' du calorimètre. En déterminant, d'autre part, la chaleur spécifique du liquide depuis une température un peu inférieure à t', jusque vers t, à l'aide de l'appareil décrit à la page 560, ou par tout autre procédé, on possède les données nécessaires pour calculer exactement la chaleur de vaporisation du liquide.

J'ai employé cet appareil dans mes expériences sur la chaleur de vaporisation des acides azotique monohydraté, acétique monohydraté, acétique anhydre, du chloral et de son hydrate, etc., (*voir* p. 530, 534, 545).

Je citerai seulement ici quelques vérifications, faites en mesurant la chaleur de vaporisation de l'eau. Trois essais ont donné pour la chaleur totale dégagée depuis 100 degrés jusqu'à zéro par l'unité de poids :

	635,2
	636,2
	637,2
Moyenne.......	636,2
M. Regnault a trouvé....	636,6

J'ai encore procédé suivant un autre artifice, dans certains cas où je me proposais d'amener le corps condensé à

un état strictement défini : par exemple de changer l'acide acétique anhydre en acétate de soude dissous; ou bien encore de condenser une vapeur qui prend l'état solide et qui obstrue le serpentin, telle que l'hydrate de chloral. Dans les cas de ce genre, je supprime le condensateur avec son serpentin, et je fais arriver directement le tube T dans l'eau du calorimètre continuellement agitée. La vapeur s'y condense et s'y mêle.

La première et la deuxième période sont les mêmes que ci-dessus. Quand on éteint la lampe, on surveille avec soin les mouvements de l'eau dans le tube T : dès qu'elle menace de s'y élever, par suite de la condensation de la vapeur, on enlève rapidement la fiole, on l'essuie au dehors et l'on y adapte le bouchon de la *fig.* 5. On la laisse refroidir et on la pèse comme à l'ordinaire. La troisième période est également pareille.

APPAREIL POUR MESURER LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DES LIQUIDES;

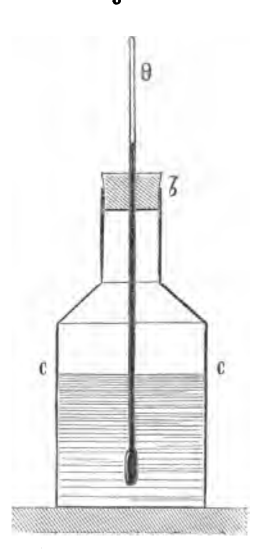
Par M. BERTHELOT.

J'emploie l'appareil suivant pour mesurer la chaleur spécifique des liquides. Il est fondé sur la méthode des mélanges; mais il se distingue par ce que les températures initiale et finale du liquide sont toutes deux parfaitement connues et tout à fait uniformes, conditions qui ne sont pas remplies avec la même rigueur dans les appareils ordinaires.

La forme de mon instrument est fort analogue à celle des appareils employés pour mesurer la chaleur spécifique par la méthode du refroidissement, et qui renferment aussi un thermomètre intérieur : mais la méthode même est essentiellement différente.

CC est une bouteille de platine mince, d'une capacité comprise entre 50 et 100 centimètres cubes. Dans son col, on fixe à l'aide d'un très-petit bouchon un petit thermomè-

Fig. 6.



tre sensible, indiquant les cinquièmes de degré entre zéro et 100. A l'aide d'une loupe on peut estimer aisément les vingtièmes.

On connaît la valeur en eau de la bouteille de platine, d'après son poids; la valeur en eau du thermomètre, ou plus exactement de la partie immergée dans la bouteille, d'après les poids du réservoir du mercure et de la tige (*voir* ce Recueil, 4e série, t. XXIX, p. 130); enfin la valeur en eau du bouchon, dont le poids est extrêmement petit (quelques centigrammes), en admettant la valeur 0,35 pour la chaleur spécifique du liége. La valeur en eau du bouchon pourrait d'ailleurs être négligée sans erreur sensible, à cause de la petitesse de son poids, et d'autant plus que la température en est mal connue.

On pèse très-exactement la bouteille munie de son thermomètre et de son bouchon; puis on ôte le bouchon et l'on remplit la bouteille aux deux tiers avec le liquide dont on cherche la chaleur spécifique; on rebouche et l'on pèse de nouveau.

Cela fait, on introduit la bouteille dans un cylindre de verre ou de métal, d'un diamètre à peine supérieur, sans cependant être ajusté à frottement.

On pose ce cylindre, muni de la bouteille de platine, dans une étuve, ou même au-dessus d'un bec de gaz; on le saisit avec une pince de bois et l'on agite continuellement, jusqu'à ce que le thermomètre ait atteint une température convenable, telle que 90 ou 95 degrés. A ce moment, on transporte rapidement le cylindre à côté du calorimètre; on l'agite vivement, on lit une dernière fois et très-exactement le thermomètre; puis on saisit la tige de celui-ci, on s'en sert pour enlever la bouteille, et pour l'immerger brusquement dans le calorimètre. Cette immersion peut être totale; toutefois, il est préférable de ne pas mouiller le bouchon, en maintenant l'orifice quelques millimètres au-dessus de l'eau du calorimètre.

Celui-ci doit contenir de 400 à 600 grammes d'eau.

Aussitôt l'immersion faite, on agite rapidement l'eau avec la bouteille tenue par la tige de son thermomètre, et on lit de minute en minute le thermomètre calorimétrique, ainsi que le thermomètre de la bouteille. Deux à trois minutes suffisent, en général, pour que l'écart des deux thermomètres soit inférieur à 1 degré. A ce moment, on enlève la bouteille, on suit la marche du refroidissement du calorimètre pendant cinq minutes (1) et l'expérience est terminée.

(1) On a fait la même opération pendant les cinq minutes qui ont précédé l'immersion.

Le calcul s'effectue comme à l'ordinaire, en égalant le gain de chaleur du calorimètre à la perte de chaleur de la bouteille. Le gain est connu très-exactement, et dans des conditions où la correction du refroidissement est négligeable ou extrêmement petite, comme dans la plupart de mes expériences.

La perte est également connue avec précision ; car les températures initiale et finale du liquide ont été rendues uniformes par l'agitation, et elles sont données très-exactement par le thermomètre intérieur [1]; plus exactement que dans le cas où le liquide est simplement échauffé dans une étuve, avec laquelle on suppose qu'il se met en équilibre, ce qui est fort long, puis refroidi dans le calorimètre, pour lequel on fait la même hypothèse : ce qui exige un temps cinq à six fois aussi long que celui de mon expérience.

APPAREIL POUR DÉTERMINER LES POINTS D'ÉBULLITION;

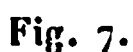
PAR M. BERTHELOT.

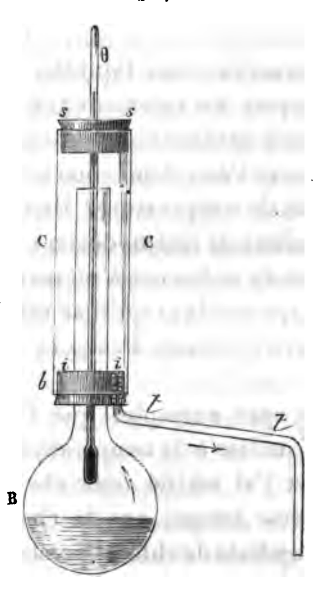
Voici un petit appareil pour déterminer les points d'ébullition, construit suivant les règles bien connues des physiciens, mais avec des vases de verre et des bouchons. Je l'ai décrit incidemment, il y a vingt-cinq ans, dans mes recherches sur l'essence de térébenthine, mais sans en donner la figure. Si je crois utile de le signaler séparément, c'est à cause de l'oubli des règles précédentes dans les appareils

(1) Il convient de faire la correction ordinaire, relative à la portion de la tige du thermomètre non immergée dans la bouteille.

à petits condensateurs superposés et à reflux, que beaucoup de chimistes emploient aujourd'hui pour mesurer les points d'ébullition. Ce genre d'appareils, favorable peut-être à la séparation des liquides mélangés, tend au contraire à exagérer la plupart des causes d'erreur dans la détermination des points d'ébullition.

Mon appareil se compose d'un ballon de verre de 100 à 200 centimètres cubes environ : B, dont le long col est entouré d'un cylindre de verre plus large, CC, pourvu de deux bouchons plats.


Fig. 7.



Le bouchon inférieur *b* est traversé d'une part par le col du ballon, qu'il sert à assembler avec le cylindre, et d'autre part par un tube *tt* affleurant le bouchon, tube un peu large et légèrement incliné qui éconduit la vapeur au dehors, vers un condensateur.

Le bouchon supérieur *ss* est traversé en son centre par un thermomètre de précision, θ, dont la boule se trouve librement suspendue dans la vapeur, vers la partie supérieure du ballon. Ce dernier ne doit pas être rempli par le liquide au delà de la moitié de sa capacité.

SUR LA DÉTERMINATION DE LA CHALEUR DE FUSION;

PAR M. BERTHELOT.

La solidification des corps liquides, et surtout celle des composés organiques, est rarement aussi nette que celle de l'eau ([1]), un grand nombre de substances se solidifiant peu à peu et conservant l'état demi-mou et pâteux pendant un certain intervalle de température. Dans ces conditions, la mesure de la chaleur de fusion devient fort difficile; car il n'est pas possible de se borner à mesurer la chaleur abandonnée par le corps pendant qu'il se solidifie à une température stationnaire, comme l'exigent les définitions des physiciens.

On a observé, par exemple, que l'hydrate de chloral se solidifie et cristallise à la température sensiblement fixe de 46 degrés; et j'ai vérifié cette observation. Mais j'ai reconnu, en même temps, que la chaleur ainsi dégagée de 1 gramme d'hydrate de chloral pendant la solidification s'élevait seulement à $+ 17^{cal},6$; tandis que la chaleur absorbée pendant la fusion, opérée également à 46 degrés,

([1]) Dans l'étude de l'hydrate de chloral j'ai fait diverses observations d'une application générale à l'étude de la chaleur de fusion et que je crois utile de reproduire ici, en me plaçant à un point de vue purement physique.

s'élevait presque au double, soit $+33^{cal},2$. C'est que les deux phénomènes ne sont pas réciproques lorsqu'ils se meuvent immédiatement, comme je le prouverai tout à l'heure. Ils ne le deviennent que s'ils sont séparés par un intervalle de temps très-considérable, et qui s'élève à plusieurs mois dans le cas présent.

Les phénomènes du ramollissement préalable et de l'état pâteux, qui précèdent la fusion et suivent la solidification, ont été observés par bien des expérimentateurs. M. Person, entre autres, avait fait autrefois quelques observations analogues sur la cire. Mais, n'ayant pas aperçu le rôle du temps dans les changements intérieurs des corps solides, il ne s'était pas nettement rendu compte de l'absence de réciprocité entre la fusion et la solidification, comme entre les travaux qui précèdent et qui suivent l'une et l'autre de ces opérations. Aussi avait-il cru pouvoir définir la chaleur de fusion comme une quantité répartie sur un certain intervalle de température. Mais il était obligé d'admettre, dans ses déterminations et dans ses calculs, que le corps fondu, une fois ramené à une température suffisamment basse, reprenait aussitôt un état identique avec son état initial. Or cette identité d'état n'existe point pour l'hydrate de chloral, malgré son état cristallisé, ainsi que je vais l'établir. Elle n'existe probablement pas davantage pour la plupart des substances dont l'état physique se rapproche de celui du camphre, des cires ou des résines.

Je ne parle pas, bien entendu, des substances qui acquièrent à une haute température un état isomérique tout à fait nouveau, qu'ils conservent après refroidissement, telles que le soufre insoluble, dont l'état spécial se développe seulement au-dessus de 155 degrés. Mais il s'agit ici de simples changements physiques, attribuables à la plasticité variable des corps camphrés ou résineux. La transition entre ces deux ordres de faits s'opère d'ailleurs par degrés insen-

sibles, et la méthode propre à mesurer le travail calorifique accompli pour passer d'un état à l'autre est la même. Elle s'applique aussi à tous les cas où des corps solides prennent naissance, avec des propriétés diverses, par solidification spontanée ou par séparation d'un dissolvant (évaporation, coagulation, précipitation).

Cette méthode consiste à ramener le corps à un certain état final, démontré identique par des mesures thermiques, démonstration dont la nécessité n'avait pas frappé les anciens observateurs.

Je demande la permission de rappeler ici mes recherches sur la fusion de l'hydrate de chloral. On parvient à un état final identique, propre à définir les différents états de ce corps, en le dissolvant à une température donnée et dans une quantité d'eau constante. La chaleur absorbée par cette dissolution, opérée avec l'hydrate amené à un état définitif, est d'ailleurs peu considérable : ce qui augmente la précision des mesures relatives aux chaleurs de fusion et aux chaleurs spécifiques.

Mais la dissolution ainsi obtenue est-elle toujours identique à elle-même? On le prouve par l'identité de la chaleur de dissolution d'échantillons également purs, mais divers, d'origine distincte et conservés les uns depuis plusieurs mois, les autres depuis quatre ans. Je l'ai prouvé encore, et avec plus de certitude, en décomposant la dissolution, aussitôt faite, par un agent chimique, soit la potasse étendue ($47^{gr},1$ formant 2 litres de dissolution), laquelle change le chloral en potasse et chloroforme.

J'ai trouvé ainsi, à 16 degrés, le chloral ayant été dissous à l'instant même dans 100 parties d'eau, pour

$$C^4H^3ClO^2 = 147^{gr},5 :$$

la chaleur dégagée par la décomposition de la dissolution

de 1 gramme d'hydrate de chloral dans 100 grammes d'eau, soit :

		Cal.
Chloral anhydre		79,7
Hydrate de chloral pur		79,2
»	datant de quatre ans	79,1
»	fondu récemment	79,1
»	vaporisé et condensé dans l'eau	79,5
	Moyenne	79,4

La concordance de ces nombres prouve l'identité des dissolutions.

L'identité de l'état final de la dissolution d'hydrate de chloral étant ainsi assurée, on procède à la mesure des chaleurs spécifiques et de la chaleur de fusion. A cette fin, je prends un poids connu d'hydrate de chloral, je le porte à une température précise, puis je l'immerge et le dissous subitement dans l'eau du calorimètre; procédé d'autant plus exact que, la dissolution étant presque instantanée, la correction du refroidissement est supprimée. J'ai trouvé ainsi :

Chaleur spécifique solide entre 17 et 44 degrés... 0,206.

Ce nombre est sensiblement le même entre 34 et 17 degrés. Il doit être mesuré en évitant avec le plus grand soin toute surchauffe et fusion préalable du corps. Dans ces conditions, l'hydrate de chloral n'éprouve ni ramollissement, ni changement préalable, qui en accroisse notablement la chaleur spécifique près du point de fusion.

Mais, si l'on opérait avec un hydrate fondu récemment, puis solidifié, on obtiendrait des nombres tout différents, variables d'une expérience à l'autre. Soit, par exemple :

Entre 41 et 15 degrés, 0,694; entre 34 et 15 degrés, 0,813;

valeurs excessives et d'autant plus grandes que l'intervalle de température est moindre. C'est que, dans ces conditions, l'hydrate de chloral peut retenir près de moitié de sa chaleur de fusion. Au bout de plusieurs jours, il en retient encore un dixième, qu'il achève de perdre très-lentement.

La *chaleur spécifique liquide* se calcule comme à l'ordinaire, soit, entre 51 et 88 degrés, 0,470 (*voir* p. 540).

La *chaleur de fusion* se calcule à l'aide des données précédentes, jointes à deux expériences de dissolution, faites, l'une avec l'hydrate liquide porté à une température un peu supérieure à celle de la fusion; l'autre avec l'hydrate solide conservé dans cet état depuis plusieurs mois, et porté seulement à une température inférieure à celle de la fusion, que l'on évite avec le plus grand soin d'atteindre. La chaleur de fusion véritable, ainsi obtenue, soit $33^{cal},2$ pour 1 gramme, est une quantité constante. Elle est absorbée, sinon à point tout à fait fixe, du moins dans un très-petit intervalle de température pour l'hydrate de chloral. Elle serait répartie sur un intervalle de ramollissement plus étendu, même pour le corps conservé depuis un temps très-long, que la méthode demeurerait pareille.

On peut résumer ces observations, en disant que la chaleur de fusion des corps est la seule quantité rigoureusement définie et mesurable par expérience : du moins toutes les fois qu'il s'agit d'un corps cristallisé et conservé depuis un temps suffisamment long. Au contraire, la chaleur de solidification, telle qu'elle peut être mesurée, c'est-à-dire dans un intervalle de temps peu considérable, varie avec les conditions de l'expérience, le corps ne revenant pas tout d'abord à un état final identique.

SUR LA SOLUBILITÉ DU SUCRE DANS L'EAU;

PAR M. H. COURTONNE.

La détermination de la solubilité du sucre dans l'eau, présente un certain intérêt au point de vue pratique. En effet, dans la fabrication, après la première récolte (premier jet), qui s'obtient immédiatement dans l'appareil à cuire dans le vide, les sirop sont soumis dans les citernes à une température qui varie de 40 à 45 degrés, pour produire la cristallisation des deuxième et troisième jets. Il est donc utile de connaître aussi exactement que possible la proportion du sucre que peut retenir, en dehors de l'action des sels, une quantité d'eau déterminée. Sur cette question, qui semble facile à résoudre, les chimistes cependant sont loin d'être d'accord.

Solubilité du sucre à 12°,5.

D'après M. Berthelot et M. Scheibler, 100 grammes d'eau dissolvent xoo grammes de sucre, ou 100 grammes d'une solution saturée renferment $66^{gr},66$ de sucre. D'après M. Maumené, 100 grammes d'eau dissolvent 300 grammes de sucre, ou 100 grammes d'une solution saturée renferment 75 grammes de sucre, à la température ordinaire (+15°). Cette différence de 33 pour 100, dans les résultats obtenus par des observateurs aussi expérimentés, ne doit évidemment tenir qu'à la manière dont on a opéré.

J'ai étudié de nouveau la question. Voici comment les expériences ont été disposées :

On a fait dissoudre à chaud (+60°) 300 grammes de sucre dans 100 grammes d'eau. Après vingt-quatre heures,

tout le sucre était resté bien dissous; mais, lorsqu'on a ajouté à la solution $0^{gr},200$ de sucre finement pulvérisé et tamisé, une quantité considérable de sucre s'est immédiatement précipitée. La sursaturation était donc rendue évidente. Ensuite on a placé le flacon dans une bassine qui recevait un courant d'eau dont la température était de $12^{\circ},6$. On a pesé, d'autre part, 100 grammes d'eau et 200 grammes de sucre (avec un léger excès de ce dernier) dans un autre flacon qui a été mis à côté du premier.

Après quinze jours d'agitation fréquente, pendant lesquels la température n'avait pas sensiblement varié, on a pesé successivement, dans une capsule de platine tarée, un échantillon des deux sirops et l'on a évaporé à l'étuve, au-dessous de 100 degrés, jusqu'à ce que la perte de poids fût nulle. On a obtenu ainsi les poids de matière sèche, autrement dit de sucre, renfermés dans les sirops.

Voici les chiffres :

Solution faite à chaud et désursaturée avec amorce par refroidissement, devant, par conséquent, donner un chiffre maximum : 100 grammes d'eau dissolvent $199^{gr},74$ de sucre.

Solution faite à froid, devant donner par conséquent un chiffre minimum : 100 grammes dissolvent $197^{gr},550$ de sucre.

Ou, en moyenne, 100 grammes d'eau dissolvent $198^{gr},547$ de sucre à $12^{\circ},5$.

Il résulte de ces expériences, qui semblent à l'abri de toute objection et qui confirment sensiblement l'exactitude de celles de M. Berthelot et de M. Scheibler, que, à la température ordinaire, 100 grammes d'eau dissolvent 200 grammes de sucre, au lieu de 300 grammes selon M. Maumené.

Solubilité du sucre à 45 degrés.

M. Scheibler trouve qu'à 46 degrés 100 grammes d'eau dissolvent 400 grammes de sucre, tandis que, d'après M. Berthelot, la température de 80 degrés est nécessaire pour avoir une solution saturée de cette concentration.

J'ai dû employer, pour rechercher la solubilité du sucre à 45 degrés, une méthode différente de celle qui m'avait servi à la même détermination, à la température ordinaire. Il n'était pas possible, en effet, de conserver constante cette température pendant un temps assez long pour être certain que la saturation ou la désursaturation fût complète.

J'ai choisi la méthode indiquée par M. Gernez, dans ses belles études sur les solutions sursaturées : la méthode de l'amorce, que M. Margueritte a appliquée industriellement à la désursaturation des liqueurs sucrées alcooliques, dans son procédé d'extraction du sucre des mélasses par l'alcool.

Voici les détails des expériences :

On a fait à chaud (entre 75 et 80 degrés) quatre solutions sucrées renfermant, pour 100 grammes de solution, 78, 77, 76 et 75 grammes de sucre. Je n'ai pu obtenir, à cette température, la dissolution complète de 80 grammes de sucre dans 20 grammes d'eau, ce qui aurait dû avoir lieu si le chiffre indiqué par M. Scheibler était exact. On a laissé refroidir à 45 degrés les solutions qui, sous l'influence de $0^{gr},200$ de sucre amorce ajoutés à ce moment, ont précipité une quantité abondante de sucre, tandis qu'une solution de 70 grammes de sucre pour 100 grammes de solution, dans les mêmes conditions, a dissous immédiatement l'amorce ajoutée. Il était donc évident que la

solubilité du sucre se trouvait comprise entre 70 et 75 pour 100.

Mais, comme aussi l'amorce précipite du sucre dans des solutions renfermant seulement 74, 73 et 72 pour 100 de sucre, tandis qu'elle se dissout complétement dans une liqueur contenant 70,8 de sucre, on avait alors la preuve que la solubilité du sucre se rapprochait sensiblement de 70,8 et 72 pour 100.

On a fait alors une solution à 71 pour 100 de sucre. L'amorce, ajoutée quand la température de la liqueur est descendue à 45 degrés, s'est dissoute en partie; une nouvelle quantité d'amorce n'a pas disparu.

D'où il résulte clairement que la solubilité du sucre à 45 degrés est de 71,05 pour 100 (un peu plus de 71 pour 100).

Conclusion. — En résumé :

100 grammes d'eau dissolvent 198gr,647 de sucre à 12°,5
100 » » » 245gr, » à 45°

ou, en d'autres termes,

	Pour 100 de sucre.
Une solution de sucre saturée à 12°,5 renferme	66gr,5
» » à 45° »	71gr

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XII (5e SÉRIE).

PLANCHES.

Pl. I. — Courbe indiquant, en centièmes, la richesse des solutions de sulfocarbonates de potassium, d'après leur degré aréométrique et leur densité.

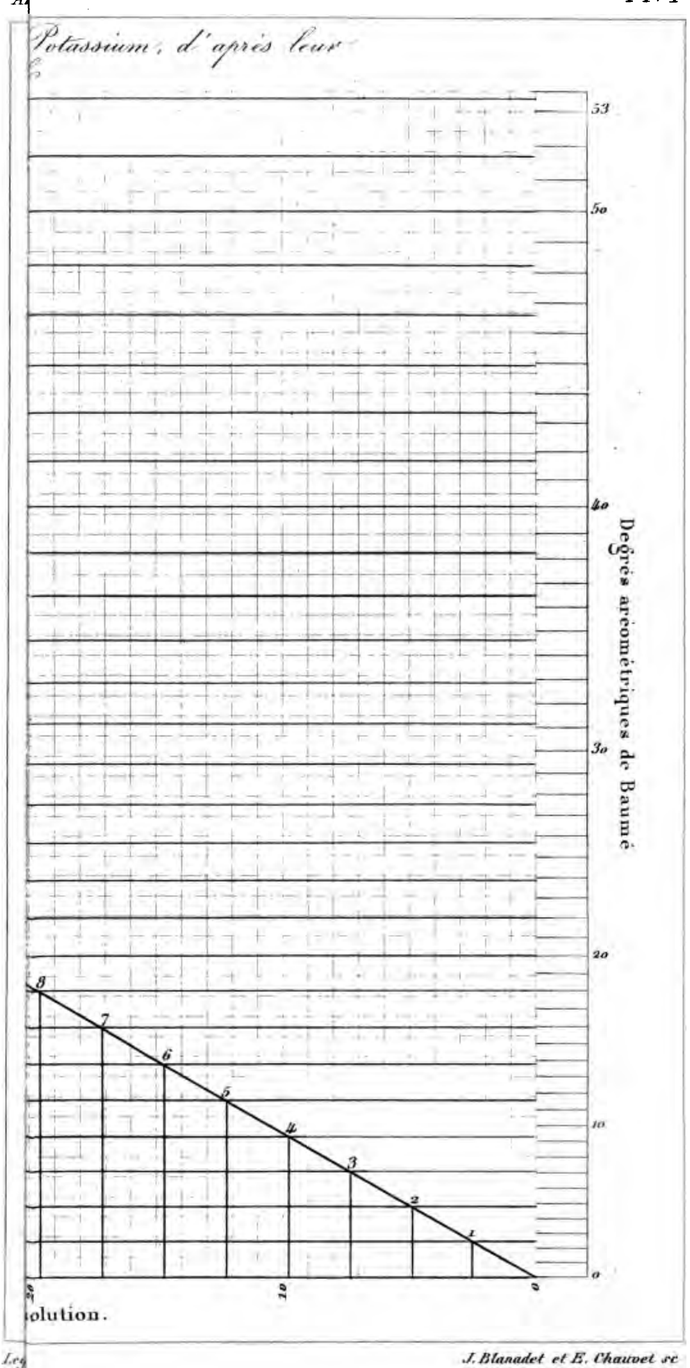
Pl. II. — Corps gras introduits frauduleusement dans le beurre, p. 480.

ERRATA.

Page 408, première colonne (Homilite, angles calculés),
ligne 17, *au lieu de* $e^1 b^2$ *lisez* $e^1 b^{\frac{1}{2}}$.
» dernière colonne (Datholite, angles calculés),
» ligne 9, *au lieu de* 89. *lisez* 89° 55′
» » 14, » 90. » 90. 5
» » 16, *lisez* $e^{\frac{1}{2}} h^1$ antérieur... 90. 4
» » 20, *au lieu de* αh, *lisez* αh^1
» » 2, en remontant, *au lieu de* 421 *lisez* $\bar{4}21$.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XII (5e SÉRIE).

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.


Potassium, d'après leur
53
50
40
30
20
10
0
Degrés aréométriques de Baumé
8
7
6
5
4
3
2
1
20
10
0
solution.